التآكل والحماية
للمعدات والمهمات المعدنية



مهندس استشارى
محمد أحمد السيد خليل

دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة

التآكل والحماية
للمعدات والمهمات المعدنية

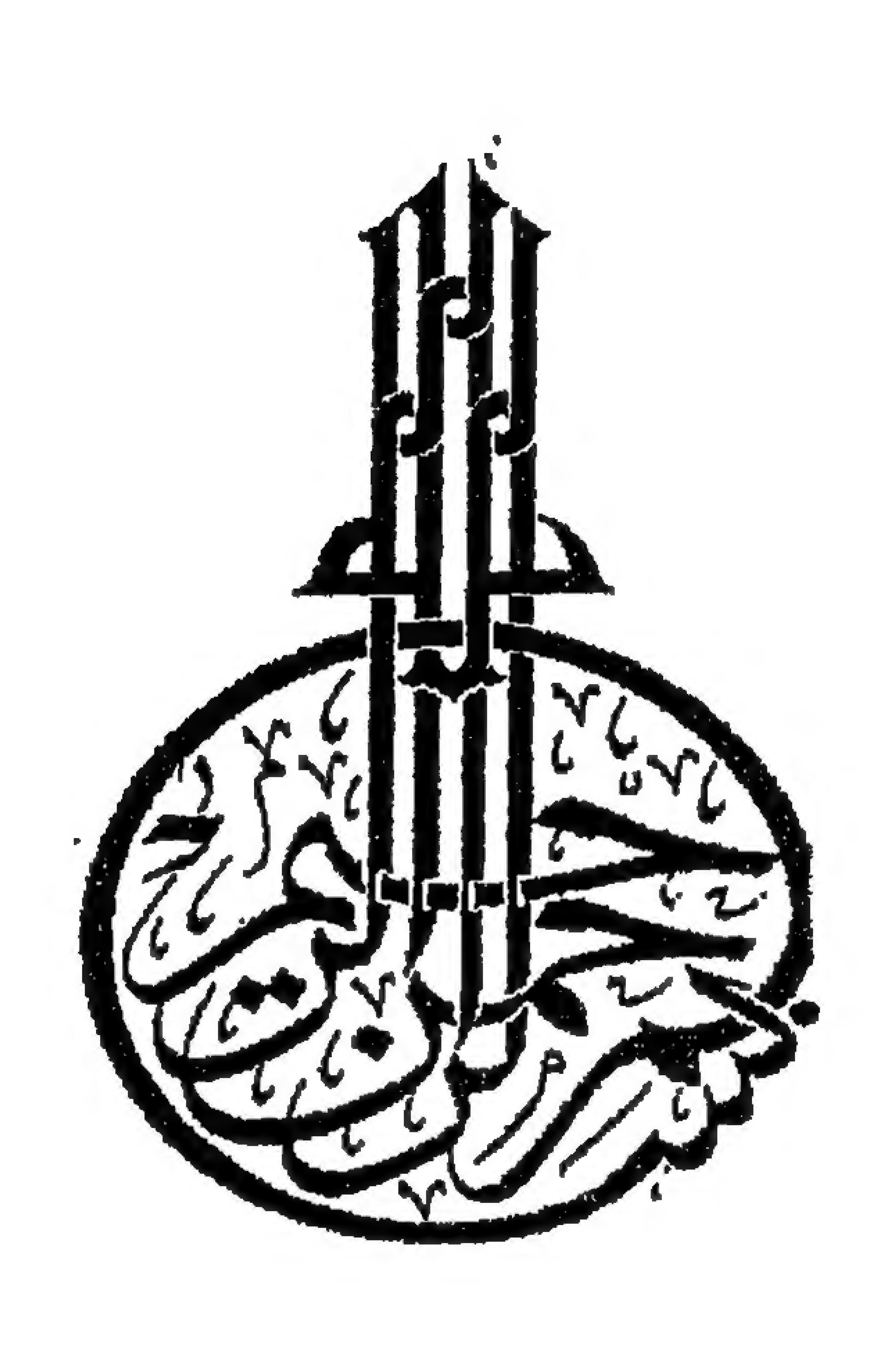
مهندس استشارى
محمد أحمد السيد خليل

الكتـــــاب : **التآكل والحماية للمعدات والمهمات المعدنية**
المؤلـــــف : م. محمد أحمد السيد خليل
الناشـــــر : دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع - القاهرة
المـقـــاس : ١٧ X ٢٤
عدد الصفحات :
الطبعـــــة : الأولى
رقــم الإيــداع : ٢٠٠٩/٢٨٤٨
ردمــــك : ٥ ٨٧٥ ٢٨٧ ٩٧٧

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩

لمزيد من المعلومات يرجي زيارة موقعنا على الإنترنت

www.sbhegypt.org
e-mail : sbh@link.net



المقـــــــدمة

موضوع التآكل للمواد المعدنية لاقى اهتماما كبيرا فى الخمسين عاما الماضية ذلك لما يسببه من خسائر فى المعدات والمهمات المعدنية هذا بالإضافة إلى الخسائر الناتجة عن توقف وسائل الإنتاج. إن عملية الحماية من التآكل تبدأ مبكرا فى مرحلة التصنيع للمعدات وكذلك أثناء مراحل التنفيذ والتشغيل، لهذا فقد أصبح موضوع التآكل والحماية من العلوم الهندسية المتخصصة كما أصبحت هندسة التآكل من التخصصات الهندسية المصاحبة لمهندسي التصميم للمشروعات الصناعية والهندسية.

وفى هذا الإصدار تم تناول موضوعات التآكل والحماية للمعدات والمهمات المعدنية فى ثلاثة أبواب حيث شمل الباب الأول أسباب التآكل وعوامل تنشيطه واختباراتها في الفصول من الأول إلى الخامس والباب الثاني طرق الحماية من التآكل في الفصول من السادس إلى الثامن والباب الثالث تناول موضوع مواد الصنع للمعدات والمهمات المستخدمة في تناول الكيمياويات.

فقد شمل الفصل الأول منها التعريف بالتآكل وأسباب حدوثه والفصل الثاني عن نظريات التآكل أما الفصل الثالث فقد تناول العوامل ذات التأثير على التآكل وخصص الفصل الرابع لموضوع أنواع التآكل والفصل الخامس لاختبارات وقياس التآكل.

أما الباب الثاني فقد تناول الحماية من التآكل في الفصول السادس حيث تناول موضوعات الحماية من التآكل والتي شملت التصميم واختيار المادة، والفصل السابع للحماية الكاثودية، الحماية الأنودية، والفصل الثامن خصص للتغطية للحماية بالمواد المعدنية والغير معدنية. الباب الثالث فقد تناول مواد الصنع للمعدات والمهمات والأجهزة المستخدمة في تداول الكيماويات وذلك في فصلين وهما الفصل التاسع الذى خصص لمواد الإنشاء وفى الصناعات الكيماوية والفصل العاشر لمواد التبطين للحماية وقد تم تناول تلك الموضوعات بأسلوب مبسط ليسهل على القارئ استيعاب المادة العلمية وتطبيقاتها.

والله أسأل أن تتحقق الإفادة التي نرجوها.

مهندس إستشارى

محمد أحمد السيد خليل

الباب الأول 1

الفصل الأول:

تعريف التآكل وأسباب حدوثه

الفصل الثاني:

نظريات التآكل

الفصل الثالث:

العوامل ذات التأثير على التآكل

الفصل الرابع:

أنواع التآكل

الفصل الخامس:

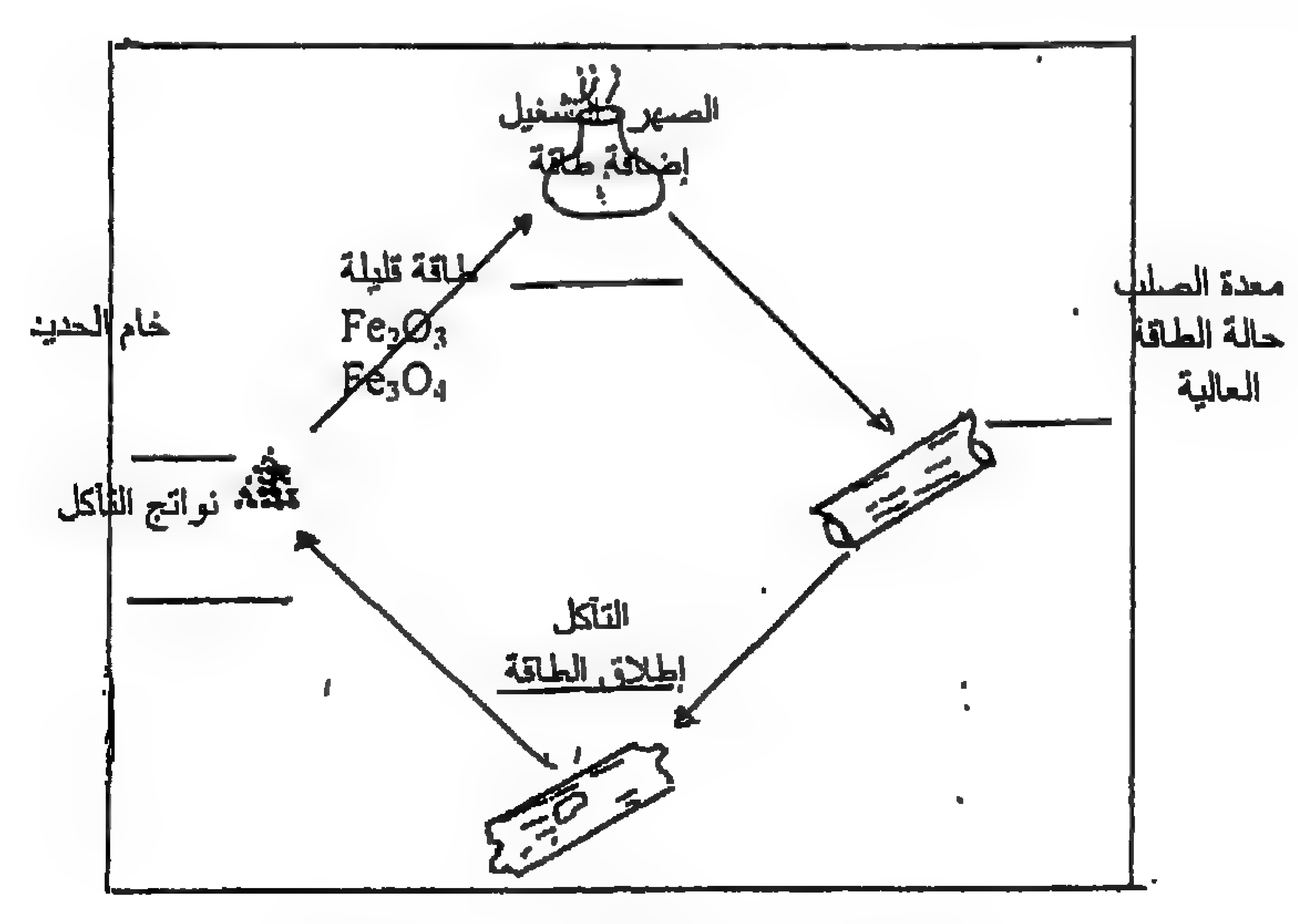
اختبارات وطرق قياس التآكل

الفصل الأول

تعريف التآكل وأسباب حدوثه

تعريف التآكل:

التآكل للمعادن هو حدوث التلف، حيث يتحول المعدن إلى مركب كيميائى ويفقد خصائصه المعدنية. وتآكل المعادن هو ظاهرة طبيعية، حيث يحاول المعدن التحول إلى خاماته الأصلية. فترى أن الحديد عندما يصدأ يتحول إلى أكسيد الحديديك (الهيماتيت – Fe_2O_3) شكل(1) وهذا نفسه هو الخام الذى تم استخلاص الحديد منه. وكل المعادن توجد بها طاقة مختزنة وتلك هى الطاقه التى اكتسبها المعدن أثناء عملية المعالجة الحرارية للخام لإنتاج المعدن. كلما زادت الطاقة المختزنة فى المعدن كلما كان استعداد هذا المعدن للتآكل أسرع مقارنة بمعدن آخر ذو طاقة مختزنة أقل. فالطاقة المختزنة فى معدن الحديد أكبر كثيرا من الطاقة المختزنة فى معدن الفضة ولذلك نرى أن معدن الحديد يتآكل بمعدل أسرع من الفضة. والتآكل يحدث لجميع المعادن ولكن بدرجات مختلفة. فنرى أن تآكل الحديد أسرع من تآكل النحاس والأخير أسرع من الفضة وذلك لأن الطاقة المختزنة فى الحديد أعلا من الطاقة المختزنة فى النحاس وهذه أعلا من الفضة شكل (1).



شكل (1) دورة الطاقة لمعدن الحديد

تمهيد: إذابة المعادن ونظرية نيرنست (Nurnst Theory)

طبقا لنظرية نيرنست، لا يوجد معدن لا يذوب، فكل المعادن لها استعداد للتحول نحو المحلول. لذلك، فإنه عند غمر قطعة من النحاس فى الماء فإن بعض ذرات النحاس سوف تفرز وتقذف اليكترونات تكافؤها وأيونات النحاس ذات الشحنة الموجبة (Cu^{++}) ستذوب فى الماء مكونة محلولاً. وهذا يترك شحنة سالبة زائدة على قطب المعدن وبذلك يوجد فرق جهد ما بين المعدن والمحلول.

وأيونات النحاس ذات الشحنة الموجبة (Cu^{++}) تكون عالقة قريبا من قطعة المعدن ذات الشحنة السالبة بسبب الجذب الاكتروستاتيكى(Electrostatic Attraction). وتستمر العملية حتى حدوث حالة الإتزان عندما يكون عدد أيونات Cu^{++} العائدة إلى قطب النحاس وإعادة اكتساب اثنين من الاليكترونات مكونة ذرات (Cu) تتساوى مع عدد ذرات النحاس التى تذهب إلى المحلول فى شكل (Cu^{++}).

$$Cu^{o} - 2e \rightarrow Cu^{++}$$

وعند هذه المرحلة، تتوقف العملية عدا فى حالة حدوث اضطراب لحالة الإتزان هذه.

وفى حالة وضع قطب النحاس فى محلول مركز من ملح النحاس، فسوف يوجد استعداد أكبر لترسب Cu^{++} على القطب كذرات نحاس، أكبر من ذهاب ذرات النحاس كأيونات نحو المحلول. وعند تركيز معين لـــ Cu^{++} فى المحلول، فإن فرق الجهد بين المعدن والمحلول سيكون صفراً.

والزنك يظهر استعداداً أكبر كثيرا عن النحاس فى الإذابة فى المحلول فى الماء فى شكل Zn^{++} ، ولتحقيق حالة الاتزان، فإنه يلزم تركيز أكبر من Zn^{++} فى المحلول.

فى حالة الصوديوم فإن استعداد Na^{+} لتكون فى المحلول يكون أكبر. وهذا الاستعداد للمعدن ليذهب إلى المحلول فى شكل أيونات عند غمره فى الماء يقدر بقيمة جهد القطب لهذا المعدن (Electrode Potential).

والعلاقة بين جهد القطب وتركيز (وبالتحديد "النشاط") لأيون المعدن يتم تعيينها بواسطة معادلة نيرنست.

$$\overline{E} = \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{C}{K}$$

حيث:

C = تركيز (وتحديداً نشاط) أيونات المعدن بالجرام أيونات فى اللتر.

n = الشحنة أو التكافؤ للأيونات.

K = ثابت الإتزان (Equilibrium constant|)

من الواضح أنه في حالة أن K=C فإن الجهد يصبح صفرا. ولقد افترض نيرنست أن القيم العددية لـ K لكل أيون أعطت التقدير الكمى لاستعداد المعدن لتكوين محلول اليكتروليتى (Electrolytic solution) وبالتالى تعرف بثابت الجذب للمحلول الاليكتروليتى (Electrolytic Solution Tension Constant) شكل (2).

شكل (أ) لقطب النحاس

شكل (ب) لقطب الزنك

3ـ الجهود القياسية للقطب: (Standard Electrode Potential)

لتعيين الفرق في الجهد بين القطب والمحلول، فإنه يكون من الضرورى وجود قطب آخر ومحلول المعروف بدقه فرق الجهد لهما. وعندئذ يمكن تجميع نصفى الخلايا (The Two Half Cells) لتكون خلية فولتية (Voltaic cells) ، حيث يمكن القياس مباشرة لفرق الجهد لهما. حيث أن فرق الجهد (E. m. F) للخلية هو المجموع الحسابى أو الفرق لجهد القطبين، فإن قيمة الجهد الغير معلوم يمكن حسابها. فالقطب القياسى الأول هو القطب العادى أو القياسي للهيدروجين (Hydrogen Electrode) ويمكن تحضيره بإدخال فقاعات من غاز ال هيدروجين عند واحد ضغط جوى على البلاتين (Platinised Platinum) ، المغمور في محلول من حامض الهيدروكلوريك المحتوى على أيونات الهيدروجين عند وحدة النشاط '(Unit Activity).

واتفق على أن جهد قطب الهيدروجين القياسى يساوى صفر فولت عند جميع درجات الحرارة. وعند توصيل قطب الهيدروجين القياسى مع قطب المعدن الملتصق بمحلول من أيونات ذات وحدة نشاط، فإنه يتم تعيين الجهود القياسية لقطب مختلف المعادن. وهذه القيم تم تلخيصها في الجدول (1). وعند تنظيم المعادن طبقا لجهود أقطابها القياسية فإن ذلك يسمى التسلسل الكهروكيميائى للمعادن (Electrochemical Series of Metals)..

لذلك، عندما تكون C = 1 فإن معادلة نيرنست تصبح

$$E_o = \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{1}{K}$$

حيث:

E_0 = جهد القطب القياسى

أيضاً فإن جهد القطب القياسى للمعادن يسمى كذلك جهد الأكسدة القياسى، ذلك لأن تحويل الذرة المتعادلة إلى أيون موجب يسمى "أكسدة".

والجدول (1) يوفر تقدير كمى للتسلسل الكهروكيميائى. وزيادة قيمة الجهد السالب تعنى زيادة استعداد المعدن للتحول إلى المحلول فى الحالة الأيونية (أى زيادة معدل التآكل). لذلك فإن البوتاسيوم الذى له استعداد أكبر للتحول إلى المحلول له $E_0 = -2.92$ ، بينما الذهب لديه أدنى استعداد للتحول إلى المحلول وله $E_0 = +1.42$.

جدول (1) الجهد القياسى للأقطاب فى المحاليل المائية (عند 25°م)

نظام أيون معدن القطب	تفاعل القطب	الجهد القياسى للقطب (E_0) بالفولت	
Li/Li^+	$Li^+ + e' = Li$	- 3.045	(معادن نشطة)
K/K^+	$K^+ + e' = K$	- 2.925	
Ca/Ca^{++}	$Ca^{2+} + 2e' = Ca$	- 2.866	
Na/Na^+	$Na^+ + e' = Na$	- 2.714	
Mg/Mg^{++}	$Mg^{2+} + 2e' = Mg$	- 2.363	
Al/Al^{+++}	$Al^{3+} + 3e' = Al$	- 1.662	
Mn/Mn^{++}	$Mn^{2+} + 2e' = Mn$	- 1.180	
Zn/Zn^{++}	$Zn^{2+} + 2e' = Zn$	- 0.763	
Cr/Cr^{+++}	$Cr^{3+} + 3e' = Cr$	- 0.744	
Fe/Fe^{++}	$Fe^{2+} + 2e' = Fe$	- 0.441	
Cd/Cd^{++}	$Cd^{2+} + 2e' = Cd$	- 0.441	
Co/Co^{++}	$Co^{2+} + 2e' = Co$	- 0.277	
Ni/Ni^{++}	$Ni^{2+} + 2e' = Ni$	- 0.25	
Sn/Sn^{++}	$Sn^{2+} + 2e' = Sn$	- 0.136	
Pb/Pb^{++}	$Pb^{2+} + 2e' = Pb$	- 0.126	
$H_2/2H^+$	$2H^+ + 2e' = H_2$	0.000	قياسي
Cu/Cu^{++}	$Cu^{2+} + 2e' = Cu$	0.337	
Cu/Cu^+	$Cu^+ + e' = Cu$	0.522	(معادن ثمينة)
$Hg/2H^2$ أو Hg/Hg^+	$Hg^+ + e' = Hg$	0.799	
Ag/Ag^+	$Ag^+ + e' = Ag$	0.800	
Hg/Hg^{++}	$Hg^{2+} + 2e' = Hg$	0.854	

نظام أيون معدن القطب	تفاعل القطب	الجهد القياسى للقطب بالفولت (E_o)
Pd/Pd^{++}	$Pd^{2+}+2e'=Pd$	0.987
Pt/Pt^{++}	$Pt^{2+}+2e'=Pt$	1.2
Au/Au^{+++}	$Au^{3+}+3e'=Au$	1.42

كذلك، فإن المعدن سوف يحل محله أى معدن آخر أسفله فى التبلسل وذلك من محاليل أملاحها ويرسبها فى الشكل المعدنى. لذلك، فإن كلا من Mg , Al , Fe سوف يحل محل Cu من محاليل أملاحه. وبالمثل Pb سيحل محل Cu , Hg أو Ag ، بينما Cu سيحل محل Ag.

وجهد القطب القياسى هو مقياس كمى لاستعداد العنصر للعمل كعامل اختزال فى المحلول المائى، فكلما زادت السلبية لجهد القطب، كلما زادت قوته فى العمل كعامل اختزال.

ويجب التأكيد على أن قيم جهد القطب القياسى مرتبطة بحالة الاتزان بين قطب المعدن ومحلول أيوناته لوحدة النشاط. والجهود التى يتم تعيينها فى مثل هذه الظروف يشار إليها .. كجهود القطب القابلة للإنعكاس (Reversible Electrode Potentials) .

ملحوظة: (الأكسدة هى فقد ذرات المعدن للإليكترونات وتحويلها إلى الأيونات والاختزال هو اكتساب الأيونات الموجبة للإليكترونات وتحويلها إلى ذرات المعدن المتعادلة).

4ـ السلسلة الجلفنية (Galvanic Series)

رغم أن السلسلة الكهروكيميائية تعطى معلومات مفيدة جدا بالنسبة للنشاط الكيميائى للمعادن، إلا أنها قد لا تكون قادرة على التنبؤ بسلوك التآكل فى ظروف بيئية معينة. ولكن، فى كثير من الحالات العملية يمكن حدوث العديد من التفاعلات الجانبية والتى تؤثر على تفاعلات التآكل. بالنظر إلى ذلك، فقد تم عمل القياسات لجهد الأكسدة لمختلف المعادن والسبائك فى الاستخدام العادى وذلك باستخدام قطب كالوميل (Calomel Electrode) القياسى كقطب عيارى مع غمر المعادن والسبائك فى مياه البحر. وهذه القياسات منظمة فى الجدول رقم (2)، فى نظام متناقص للنشاط وهذا التسلسل يعرف بالتسلسل الجلفنى. وهذا يعطى معلومات عملية أكثر عن الاستعداد النسبى لتآكل المعادن والسبائك. وعموما تتوقف حدة وسرعة التآكل على الفرق فى الجهد بين المعادن الأنودية والكاثودية الملتصقين. ولكن، الوضع الصحيح للمعدن أو السبيكة فى التسلسل الجلفنى بالنسبة للاستعداد للتآكل يمكن أن يتأثر بعوامل متداخلة أخرى.

جدول (2) التسلسل الجلفنى (على أساس جهود الأكسدة النسبية فى مياه البحر)

نشط أو أقل ندرة أنودي

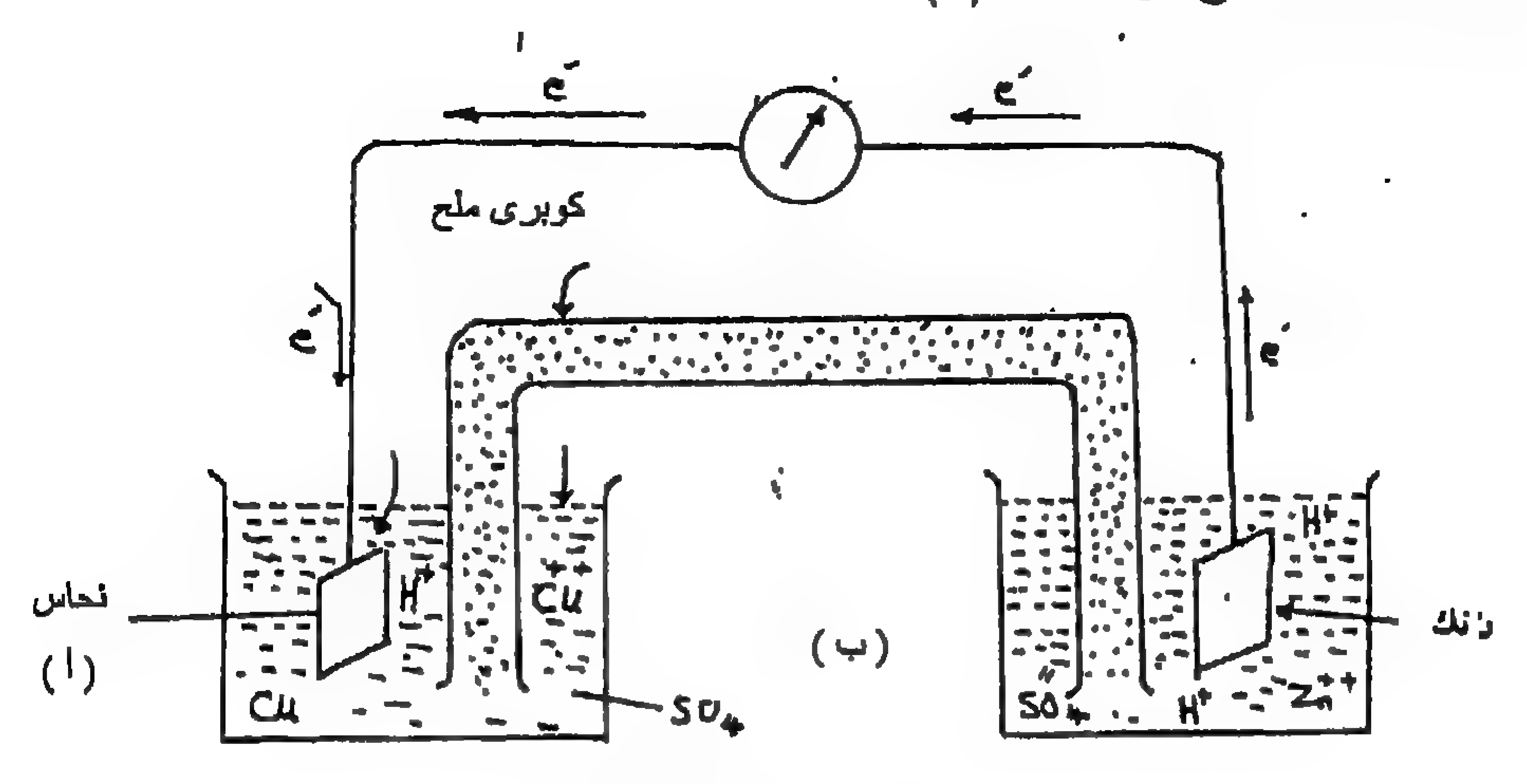
مغنيسيوم	(أنودى)	نشط (أقل ندرة)
سبائك المغنسيوم		
زنك		
ألومنيوم		
سبائك الألومنيوم		
صلب كربونى		
حديد زهر		
صلب مقاوم (نشط - Active)		
سبائك رصاص – قصدير		
رصاص		
قصدير		
نحاس أصفر (Brass)	(كاثودى)	أكثر ندرة (Noble)
نحاس		
برونز		
سبائك نحاس – نيكل		
إنكونيل (Inconel)		
فضة		
صلب مقاوم (ذو مناعة – Passive)		
معدن المونيل (Monel)		
الجرافيت		
التيتانيوم		
الذهب		
البلاتين		

كاثودى أو أقل نشاطا

5. الخلايا الجلفنية أو الكهربية: (GALVANIC OR ELECTRIC CELLS)

الخلايا المستخدمة فى التحليل الكهربى (Electrolysis) تسمى الخلايا الاليكتروليتية (Electrolytic Cells) بينما الخلايا المستخدمة لإنتاج الطاقة الكهربية من التفاعلات الكيميائية تسمى الخلايا الجلفنية (Galvanic or Voltaic Cells) الخلية الجلفنية أو الخلية الكهربية (البطارية الكيميائية) يمكن الحصول عليها بتجميع أى اثنين من أنصاف

الخلايا (Half Cells) لهم جهود قطب مختلفة. لذلك، فى حالة توصيل نصف خلية قياسى من الزنك على نصف خلية قياسى من النحاس بواسطة سلك مع وجود كوبرى ملحى كما هو موضح فى الشكل (2).



شكل (2) خلية دانيال

عندئذ البطارية الناتجة سيكون لها فولت كالآتى:

$$E_{o\,cu} - E_{o\,zn} = 0.345 - (-0.762) = 1.107 \text{ Volts}$$

فى خلية دانيال (Danial Cell) التى تكونت بهذا الشكل، تتدفق الاليكترونات من قطب الزنك إلى قطب النحاس خلال سلك التوصيل المعدنى، بينما أيونات Cu^{+} فى المحلول تتحرك إلى كاثودات النحاس حيث تقلل ضغط اليكترونها وترسب. ويستمر الضغط الإليكترونى (Electron Pressure) وذلك بتوليد التدفق المقابل من أيونات الزنك من المحلول (أو التآكل) لآنود الزنك.

$$Zn^{\circ} \rightarrow Zn^{++} 2e \quad \text{(أكسدة)}$$

$$Cu^{++} + 2e' \rightarrow Cu^{\circ} \quad \text{(اختزال)}$$

لتركيزات بخلاف واحد جرام أيون فى اللتر، يمكن حساب فرق الجهد الكهربى من معادلة نيرنست.

$$e = \frac{0.059}{n'} \, Log \, \frac{C}{K}$$

$$=\frac{0.059}{n}Log\frac{C}{K}+\frac{0.059}{n}Log\,C$$

$$=E_o+\frac{0.059}{n}Log\,C$$

مثال:

إذا كان تركيز النحاس Cu^{++} ، والزنك Zn^{++} هو 0.01 M ، 0.1 M على التوالى، عندئذ فإن جهد بطارية دانيال الناتجة سيكون

$$E_{cu}\quad E_{zn}\quad =\{Eo_{cu}+\frac{0.059}{2}Log(Cu^{++})\}$$

$$=\{Eo_{zn}+\frac{0.059}{2}Log(Zn^{++})\}$$

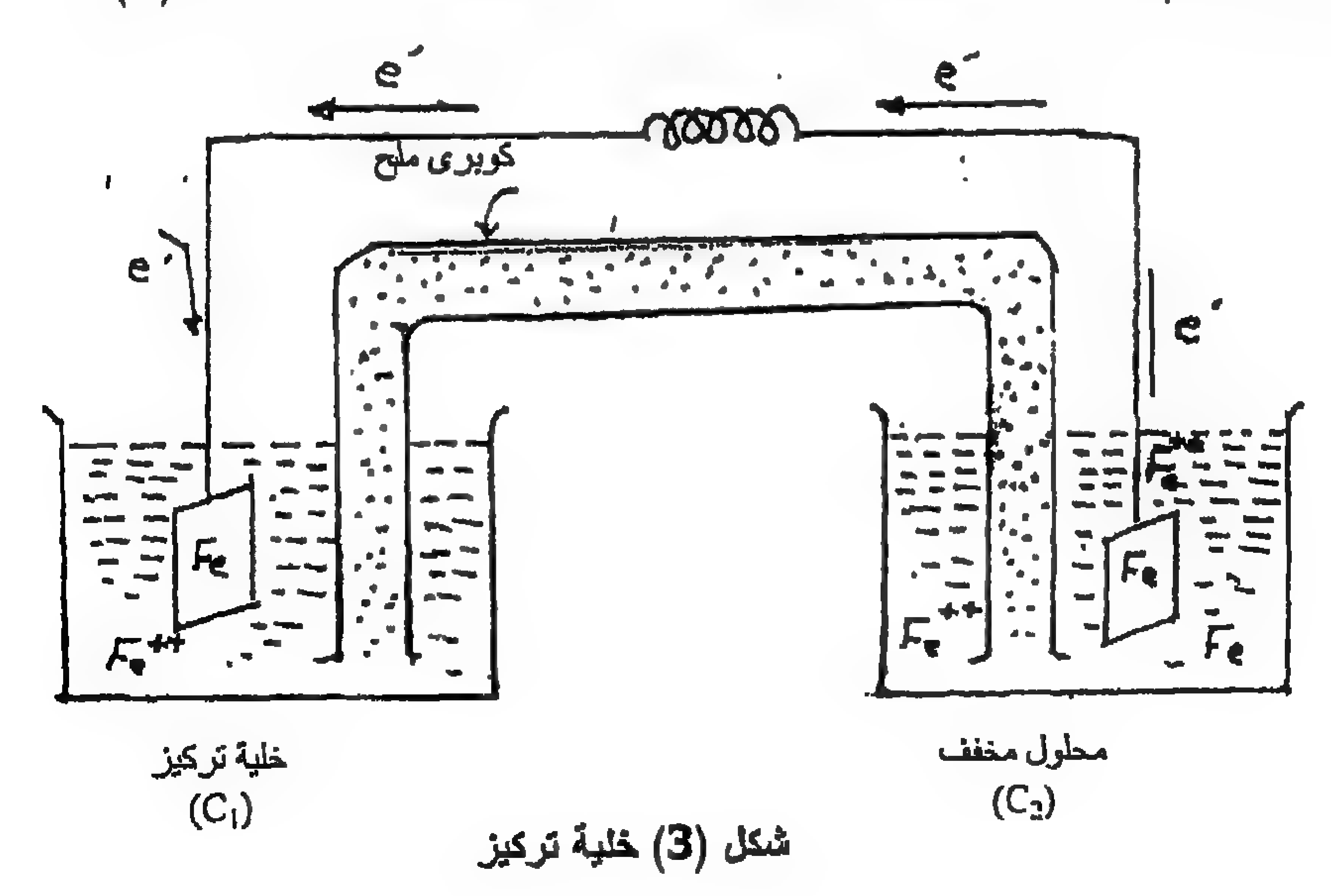
$$=(0.345+0.0295\,Log10^{\ 2})\quad(0.762+.295\,Log10^{\ 1})$$

$$=0.345-0.059+0.762+0.0295$$

$$=1.0775\ Volts$$

6ـ خلايا التركيز: Concentration Cells

يختلف جهد القطب مع تركيز الأيونات فى المحلول. لذلك، فإنه طبقا لمعادلة نيرنست أنه فى حالة قطبين من نفس المعدن، مغمورين فى محاليل محتوية على تركيزات مختلفة من أيوناتها، يمكن أن تكون بطارية (عند توصيلها بسلك أو بواسطة كوبرى ملحى). مثل هذه الخلية أو البطارية تعرف بخلية التركيز شكل (3).



شكل (3) خلية تركيز

فرق الجهد لخلية التركيز سيكون الفرق الجبرى لكلا الجهدين – لذلك:

$$E = Ec_1 - Ec_2 = (Eo + \frac{0.0591}{n} Log\, C_1)$$

$$-(Eo + \frac{0.0591}{n} Log\, C_2)$$

$$= \frac{0.0591}{n} Log \frac{C_1}{C_2}$$

حيث: $C_2 < C_1$

إذا كان $C_1 = 10C_2$ ، فإن فرق الجهد الناتج للأيونات أحادية التكافؤ =

التكافؤ = $0.0591 \times Log\ 10 = 0.059$ فولت.

بينما بالنسبة للأيونات ذات التكافؤ المزدوج (Divalent) ، فإن :

فرق الجهد = $\frac{0.0591}{2} \times Log 10 = 0.0295$ فولت.

رغم أن تلك الجهود قد تبدو صغيرة، إلا أن خلايا التركيز تلعب دوراً هاماً جدا فى التآكل.

وفى خلية التركيز، فإن المعدن المغمور فى محلول مخفف له استعداد ليذهب إلى المحلول (أى يعمل كآنود) بينما المعدن المغمور فى المحلول المركز يعمل ككاثود وأيونات المعدن فى المحلول حول الكاثود تفقد شحنتها وترسب عليه.

7ـ الخلايا العكسية (Reversible Cells)

فى حالة بطارية دانيال السابق شرحها، التوصيل فى الاتجاه العكسى لمصدر فرق جهد صغير من مصدر خارجي، فإن معدل ذوبان الزنك فى المحلول وترسيب النحاس على الكاثود سينخفض. فى حالة زيادة فرق الجهد هذا المستخدم فى الاتجاه العكسى، فإن معدلات إذابة الزنك وترسيب النحاس سوف تقل كذلك لحين تساوى فرق الجهد المستخدم وفرق جهد الخلية ولا يحدث تدفقات للتيار. عند هذه المرحلة، سوف لا يكون هناك تآكل للزنك (Zn) ولا ترسيب للنحاس (Cu). هذا المبدأ شديد الأهمية لأنه يوفر طريقة لمنع حدوث التآكل. وإذا كان فرق الجهد المستخدم يظل فى الزيادة (فى الاتجاه العكسى) بحيث يكون أكبر من فرق جهد الخلية، عندئذ فإن التفاعلات العكسية، تحديدا، تآكل النحاس وترسيب الزنك سوف تحدث.

التفاعلات التى تحدث فى خلية دانيال تبطأ كذلك بآليات مختلفة – مع سحب التيار، فإن تركيز أيونات الزنك حول آنود الزنك فى الخلية يزداد بينما يقل تركيز أيونات النحاس حول الكاثود النحاس. وهذا يقلل الاستعداد لزيادة التآكل للزنك وترسيب النحاس. لذلك فإن فرق الجهد ينخفض والخلية يقال أنه تم استقطابها (Polarized).

8ـ الاستقطاب (POLARIZATION)

عند وجود البطارية تحت الاستخدام، فإن تركيز الأيونات المحيطة بالأقطاب يختلف عن ذلك فى معظم الإليكتروليت. هذه التدرجات فى التركيز عند الأقطاب تحدث فرق جهد عكسي وجهد البطارية ينخفض. هذا يعرف بتركيز الاستقطاب (Concentration of Polarization) ، والذى يزداد مع الوقت ومع كثافة التيار. وفى الخلايا الجافة المستخدمة عادة، هذا الاستقطاب يتم مقاومته بواسطة (NH_4Cl) الموجود الذى يزيل أيونات الزنك فى شكل مركب معقد من $Zn(NH_3)_4$

$$Zn^{++} + NH_4Cl \Leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{++} + 4HCl$$

كما توجد آلية أخرى التى يحدث بها نوع آخر من الاستقطاب فى البطارية. وهذه يكون سببها تكون طبقة مقاومة من التصاق ذرات أو جزيئات من الغاز على القطب. وهذا يعرف باستقطاب الغاز والذى يمكن أن يحدث عند انطلاق O_2 أو Cl_2 عند الأنودات و تخلص أيونات الهيدروجين من شحنتها عند الكاثود منتجة غاز الهيدروجين (H_2).

(من الملاحظ أن النحاس ليس من السهل استبداله من المحلول بواسطة الألومنيوم، ذلك رغم أن الألومنيوم موجب كهربيا كثيرا عن النحاس. وهذا يرجع إلى وجود طبقة من الأكسيد شديدة الاستقرار على الألومنيوم، والتى تقلل بشكل كبير جهد القطب. ولكن، وجد أن أيونات الكلوريد مؤثرة تحديدا فى تدمير طبقات الأكسيد على الألومنيوم. لذلك، فإن الألومنيوم يشكل نشاطه الحقيقى فى محلول ملح النحاس المحتوى على الإضافات من أيونات الكلوريد، عندئذ يرسب النحاس والألومنيوم يذوب فى المحلول.

فى البطارية الجافة يحدث الاستقطاب الكاثودى عند قطب الكربون. وعامل إزالة الاستقطاب المستخدم هو (MnO_2) الذى يتفاعل مع (H_2) لإنتاج ماء والأكاسيد المنخفضة للمنجنيز.

$$H_2 + MnO_2 \rightarrow H_2O + Mn$$
$$H_2 + 2MnO_2 \rightarrow H_2O + Mn_2O_3$$

والطبقات المكونة على سطح الكاثود أو الآنود تفصل المساحات الكاثودية أو الآنودية من كتلة الاليكتروليت وتزيد الاستقطاب الكاثودى أو الآنودى أساسا للأسباب الآتية:

(أ) فهى تكون زيادة فى مقاومة المسار بين الأقطاب و

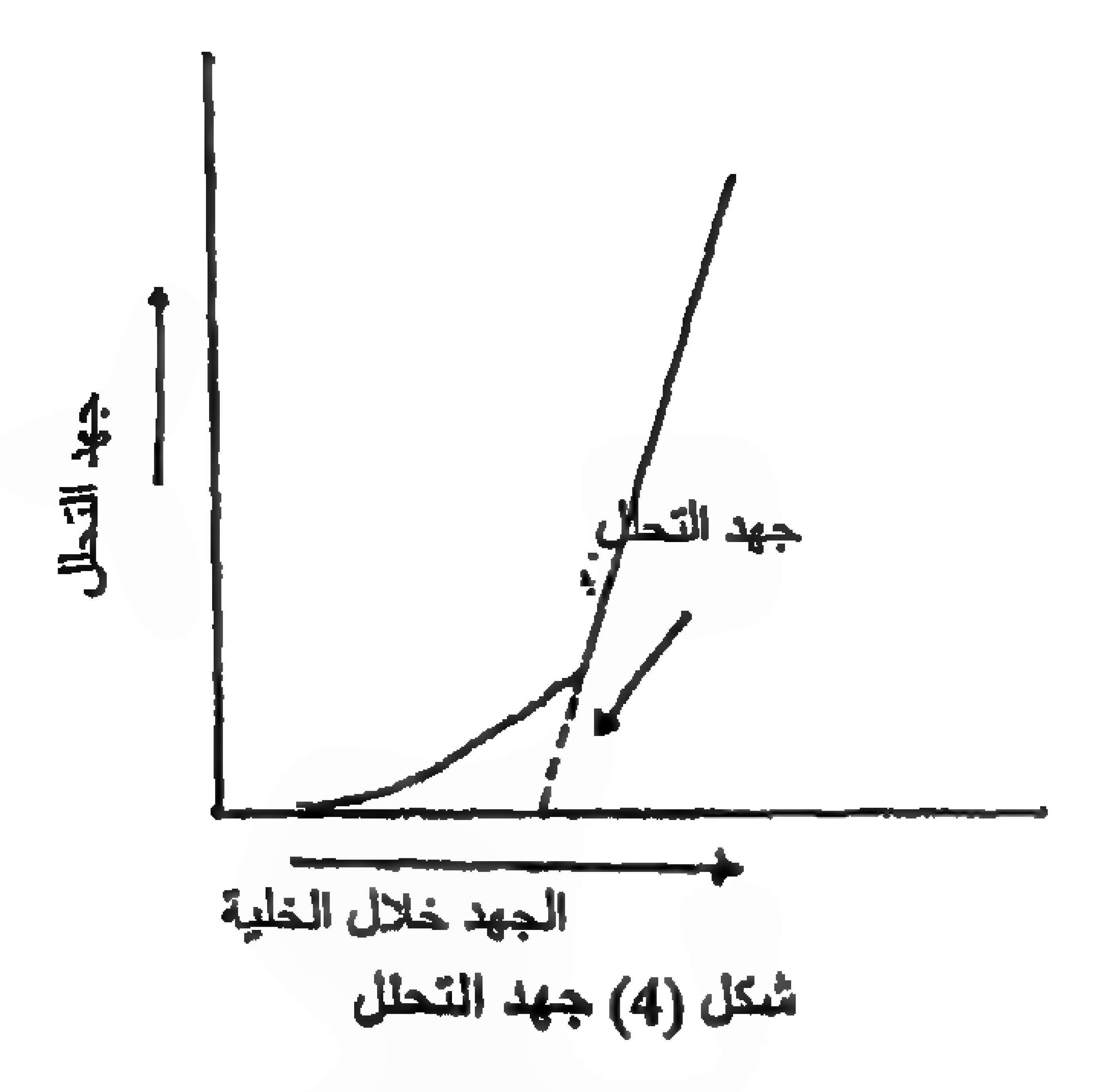
(ب) فهى تقلل من معدل الانتشار لمواد التفاعل والمنتجات لتفاعلات القطب نحو وبعيدا عن أسطح القطب. هذا ينتج عنه زيادة فى تركيز الاستقطاب إلى درجة كبيرة جدا عما كان سيحدث فى عدم وجود الطبقات.

وكلما كانت الطبقة المكونة أكثر التصاقاً وأكثر مسامية، كلما زادت مساهمتها فى زيادة الاستقطاب عند القطب. ولكن، حتى الطبقات المسامية وضعيفة الالتصاق يمكن كذلك أن تحدث تأثيراً كبيراً. تلك الطبقات سواء تكونت طبيعيا على سطح المعدن أثناء التصنيع أو تكونت صناعيا باستخدام طبقات تغطية وطلاء معين أو يكون تكوينها بسبب نواتج التآكل، لها أهمية كبيرة فى تحديد معدل التآكل للمعدن أو السبيكة وكذلك للحماية من التآكل.

9ـ جهد التحلل (Decomposition Potential)

فى حالة استخدام فولت صغير (0.5 V) لاثنين من أقطاب البلاتين الملساء المغمورة فى محلول حامض الكبريتيك واحد عيارى (I M)، عندئذ فإن الأميتر الموجود فى الدائرة سيظهر أن هناك كمية تدفق كبيرة من التيار الكهربى. ولكن، قوتها تنخفض بسرعة وتهبط حتى الصفر خلال وقت قصير. فى حالة الزيادة التدريجية للجهد المستخدم، فإنه يحدث زيادة قليلة فى التيار لحين وصول الجهد المستخدم إلى قيمة معينة، فإن التيار يزداد بسرعة فجأة مع الزيادة فى فرق الجهد. وعموما، يلاحظ أنه عند النقطة حيث تحدث زيادة مفاجئة فى التيار، يبدأ تصاعد غزير للغاز عند الأقطاب. والجهد (الفولت) عند هذه النقطة يسمى جهد التحلل (Decomposition Voltage) أو (Decomposition Potential).

لذلك، فإن جهد التحلل الإليكتروليت يمكن تعريفه بأنه أدنى فولت خارجى الذى يجب استخدامه بهدف إحداث تحلل مستمر (Continuous Electrolysis) شكل (4).



شكل (4) جهد التحلل

فى حالة فصل الدائرة بعد استخدام فرق الجهد، فإنه يمكن ملاحظة أن قراءة الفولتميتر التى تكون ثابتة إلى حد ما أو لاتسقط سريعا نحو الصفر: هذا يعنى، أن البطارية تعمل كمصدر للتيار، ويقال أنها تحدث فرق جهد عكسى (Backe.m.f) أو فرق جهد استقطاب (Polarization e.m.f) ، ذلك لأنها تعمل فى اتجاه معاكس لفرق الجهد المستخدم. هذا الجهد المعاكس يرجع إلى تراكم O_2 ، H_2 على كل من الأنود والكاثود على التوالى، والذى بالتالى تعمل كأقطاب غاز. وفرق الجهد بينهما يعاكس الجهد المستخدم. وعند عزل التيار الأولى من البطارية، فإن البطارية تنتج تيار مستقر معتدل حتى استخدام الغازات عند الأقطاب أو انتشارها بعيدا، وعندئذ يهبط الفولت إلى الصفر. والجهد العكسى (Backe.m.f) يوجد أيضاً عند مرور التيار من البطارية خلال الخلية. وأدنى كمية للجهد العكسى يمكن حسابها ذلك لأنها الفرق الجبرى لجهود القطب التى تكون عند الأنود والكاثود على التوالى.

10- تجاوز الفولتية أو زيادة الفولت:

(OVER VOLTAGE OR OVER POTENTIAL)

لقد وجد بالتجربة أن فولت التحلل للإليكتروليت يختلف طبقا لطبيعة الأقطاب المستخدمة للتحليل الكهربى ويكون فى كثير من الحالات أعلا كثيرا عن تلك المحسوبة من الفرق لجهد القطب المعكوس. هذا الفولت الزائد عن الجهد الخلفى المحسوب (Calculated Back e.m.f) يعزف بالجهد الزائد أو الفولت الزائد. الفولت الزائد يمكن أن يحدث عند كل من الأنود والكاثود. لذلك، فإن جهد التحلل E_D يكون طبقا للمعادلة الآتية:

$$E_{D} = .(E_{cathode} + E_{o.c}) - (E_{anode} + E_{D\,a.})$$

حيث E_{oc} ، و $E_{o.a}$ هما الجهد الزائد عن الكاثود وعند الأنود فمثلا، جهد (E.m.f) خلية الكلور – الهيدروجين القياسية هو (1.36V).

ولكن، إلا إذا استخدم قطب البلاتين (Platinized Electrode) ، فإن جهد التحلل المطلوب لتوليد الهيدروجين والكلور بالتحليل الكهربى للإليكتروليت يكون أكبر كثيرا عن (1.36V). هذا الجهد الزائد أعلا من جهد الخلية يرجع إلى الجهد الزائد أو الفولت الزائد.

رغم أن احتمال تركيز الاستقطاب عند الأقطاب ومقاومات الطبقة يتم التخلص منهم (Eliminated) ، فإنه يظل بعض تأثيرات الاستقطاب موجودة والتى ترجع إلى الجهد الزائد. الفولت الزائد يمكن أن يكون مرتفع كثيرا فى تفاعلات القطب المتضمنة غازات O_2 ، Cl_2 ... الخ.

ثانيا: الجهود الزائدة عند الأنود أو الكاثود تتوقف على العوامل الآتية:

1– طبيعة والحالة الطبيعية للمعدن المستخدم للأقطاب:

عند التحليل الكهربى لمحلول الإليكتروليت (مثال، IN H_2SO_4) باستخدام أقطاب البلاتين الأسود (Platinized Platinum) فإن جهد التحلل هو (1.23V). هذا هو نفسه مثل جهد خلية أكسجين – هيدروجين قياسي. ولكن، عند استبدال قطب البلاتين الأسود بأقطاب البلاتين الملساء، فإن قطب التحلل هو (1.7V). هذا يعنى أن هناك جهد زائد (1.7 – 1.23) = 0.47V .

وحقيقة أن التفاعلات المتضمنة تصاعد الغاز تحتاج عموما إلى الفولت الزائد أقل كثيرا عند القطب البلاتينى مقارنة بقطب البلاتين الأملس يرجع إلى المساحة السطحية الكبيرة لقطب البلاتين وكثافة التيار الصغيرة عند تيار تحليل كهربى معين.

ومقدار الفولتات الزائدة للغاز يتوقف على طبيعة القطب – فمثلا، الفولتات الزائدة للهيدروجين تكون منخفضة عند البلاتين والذهب والفضة (Ag, Au, Pt) وتكون متوسطة على الحديد، النيكل، الكوبالت، الكربون. والنحاس (Cu, C, Co, Ni, Fe) وتكون مرتفعة على الرصاص، الكادميوم والزنك (Zn, Cd, Pb) . كذلك الفولتات العالية للغاز تكون منخفضة عند أسطح المعادن الخشنة مقارنة بالأسطح اللامعة الملساء.

2- كثافة التيار: Current Density

يزداد تجاوز الفولتية مع كثافة التيار (الأمبيرات على وحدة المساحة من سطح القطب). يزداد تجاوز الفولتية سريعا أولا مع كثافة تيار حتى 0.01 أمبيرات/سم^2) ولكن تزداد بسرعة أقل بعد ذلك حتى الوصول أخيرا إلى القيمة القصوى عند كثافات تيار عالية.

3- درجة الحرارة

ينخفض تجاوز الفولتية، عادة بشكل كبير، مع الزيادة فى درجة الحرارة.

4- الحالة الطبيعية للمادة المرسبة:

تجاوز الفولتية يكون أكبر للغازات مثل O_2 أو H_2 عنه للمعادن.

5- التغير فى التركيز، أو التدرج فى درجة التركيز الموجودة قريبا من الأقطاب مباشرة.

فى حالة زيادة التركيز فإن تجاوز الفولتية يزداد. التدرج فى التركيز يعتمد بالتالى على كثافة التيار، درجة الحرارة ومعدل التقليب للمحلول.

6- وجود المثبطات: (Presence of Inhibitors)

تجاوز الفولتية يمكن أن يزداد بإضافة مواد معينة تسمى مثبطات التآكل. فمثلا، تجاوز الفولتية للهيدروجين نزداد بإضافة مواد مثل الجيلاتين، الغراء والمثبطات الأخرى.

7. تجاوز الفولتية.

يزداد بتكون طبقات مناعة على سطح المعدن. تجاوز فولتية الهيدروجين له خاصية معينة فى كثير من التفاعلات الإليكترولية وخاصة فى التآكل وفى الطلاء الكهربى. تجاوز الفولتية (الفولتية الزائدة) للهيدروجين على مختلف الأقطاب عند 25° م وعند كثافات تيار 1 ، 10 ملى أمبير/ سم^2 موضح فى الجدول (3).

أهمية الفولتية الزائدة فى الطلاء الكهربى للمعادن يمكن توضيحه بحالة الزنك. إذا تم تحليل محلول (IN $ZnSO_4$) فى (IN H_2SO_4) باستخدام أقطاب البلاتين، فإن الهيدروجين ينطلق بخلاف الطلاء للزنك. هذا بسبب حقيقة أن جهد القطب للزنك هى (- 0.76V) ، بينما ذلك للهيدروجين يكون صفرا، وعندئذ فإن الزنك يميل إلى أن يظل فى شكل أيونات. ولكن، فى حالة استخدام الزئبق ككاثود فإن الجهد الزائد للهيدروجين

يكون كبيرا (1.04V عند كثافة تيار 10 ملى أمبير / سم^2) بحيث يكون من الأسهل بحوالى 0.28V

(0.76V – 1.04V) لطلاء الزنك مقارنة بطرد الهيدروجين.

أما استخدام تجاوز الفولتية فى التآكل فسيتم مناقشته فيما بعد

جدول(3) تجاوز الفولتية للهيدروجين عند 25° م

القطب	تجاوز القطبية للهيدروجين بالفولتات عند كثافة تيار	
	1 ملى أمبير/سم^2	10 ملى أمبير/سم^2
البلاتين الأسود	0.01	0.01
البلاتين الأملس	0.02	0.03
الذهب (Au)	0.24	0.39
الحديد (Fe)	0.4	0.56
الفضة (Ag)	0.48	0.76
النحاس (Cu)	0.48	0.58
الرصاص (Pb)	0.52	1.09
النيكل (Ni)	0.56	-
الألومنيوم	0.57	0.83
الجرافيت (C)	0.6	-
الزنك (Zn)	0.72	0.75
البزمث (Bi)	0.78	-
القصدير (Sn)	0.86	1.08
الزئبق (Hg)	0.88	1.04
الكادميوم (Cd)	0.98	1.13

ثالثا: حدوث التآكل وتداعياته:

لقد سبق توضيح أن التآكل للمعادن والسبائك المعدنية هو محاولة المعدن العودة إلى خاماته الأصلية ولذا فإنه يحدث التحلل أو التلف التدريجى للمعدن بالتفاعل الكيميائى أو الكهروكيميائى مع البيئة الملاصقة. وكل المعادن والسبائك معرضة للتآكل. كما لا يوجد معدن مناسب لكل الاستخدامات. فمثلا، الذهب له مقاومة ممتازة

للتآكل فى الظروف الجوية العادية، ولكن يحدث له تآكلاً سريعاً عند التعرض للزئبق عند درجة الحرارة العالية. وعلى الجانب الآخر يحدث صدأ سريع للحديد فى الجو، ولكنه لا يصدأ ولا يتآكل فى الزئبق. لذلك، فإن العديد من المعادن والسبائك تكون بحالة جيدة فى بيئة معينة. كذلك توجد العديد من الوسائل التى تمكن من التحكم والحد من التآكل وخفضه. الأداء الهندسى المؤثر يلتزم بالتحكم فى التآكل وخفضه لأن إبعاده كلية يكون غير عملى.

1- ما يترتب على التآكل:

ما يترتب على التآكل من الناحية الاقتصادية والاجتماعية يشمل:

1. توقف وحدة الإنتاج نتيجة التلفيات.
2. استبدال المعدة التى حدث بها تآكل.
3. الصيانة الوقائية (مثل الطلاء).
4. ضرورة مراعاة التصميم الإضافى لمقاومة التآكل.
5. الفقد فى الكفاءة.
6. التلوث والفقد فى المنتج (كما فى حالة الأوعية التى حدث بها تآكل).
7. الأمان (كما فى حالة أخطار الحريق أو الانفجارات أو تسرب المنتجات السامة أو ان
8. هيار المنشأ بسبب التلف المفاجئ و
9. الصحة (مثل الملوثات من نواتج التآكل أو بسبب تسرب الكيماويات من وعاء الحفظ الذى حدث به تآكل).

2- سبب حدوث التآكل:

إنه من السهل تفهم لماذا يحدث التآكل وكيف يحدث؟ فمعظم المعادن الموجودة فى الطبيعة (فى الخامات والمواد المعدنية) تكون فى شكل أكاسيد، سلفيدات، كبريتات ... الخ. لأن تلك المركبات تمثل حالة هذه المعادن المستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية. ويتم استخلاص المعادن من هذه الخامات بعد استخدام كمية من الطاقة. لذلك، فإنه فى حالة عدم التغير الديناميكى الحرارى (Thermodyanamically) للمعدن كما فى حالة استخدامه فى سبيكة، فإن المعدن سيكون له الاستعداد الطبيعى ليتحول ثانيا إلى خاماته الأصلية المستقرة. وهذا هو السبب الأساسى للتآكل المعدنى. ولكن

المعادن، التى توجد فى حالة العنصر فى الطبيعة (كما فى حالة الذهب) فإنه من الطبيعى أن يكون لها مقاومة ممتازة ضد التآكل فى البيئة الطبيعية.

رابعا: تقسيم التآكل:

عمليات التآكل تنقسم عموما على أساس أحد العوامل الآتية:

طبيعة العدوانية:

- حيث ينقسم التآكل إلى الجاف، والرطب. فالتآكل الجاف عادة يشمل التفاعل مع الغازات عند درجة حرارة عالية. والتآكل الرطب يحدث فى وجود الماء أو سائل موصل للتيار الكهربى.

آلية التآكل:

- وهذه تشمل إما تآكل كيميائى مباشر أو تآكل كهروكيميائى غير مباشر.

شكل المعدن المتآكل:

- التآكل يمكن أن يكون منتظما وأن المعدن يحدث له التآكل عند نفس المعدل على كل السطح، أو أن يكون التآكل محلى حيث يحدث التآكل فى مساحات صغيرة. كذلك التفرقة بين التآكل الثقبى (Pitting) والتآكل الموضعى يمكن عمله.

1. التآكل الجلفنى (Galvanic Corrosion)
2. التآكل بالبرى Erosion
3. التآكل الفجوى Crevice
4. التآكل الثقبى Pitting
5. التآكل بالانفجار Exfoliation
6. التآكل الاختيارى Selective Leaching
7. التآكل بين الحبيبات Intergranular
8. التآكل بالإجهاد والتشقق (Stress Corrosion Cracking)
9. تآكل خط المياه Water line
10. التآكل البيولوجى.

الفصل الثاني

نظـــــــريات التآكـــــــل

نظريات التآكل:

(1) نظرية الحامض (THE ACID THEORY)

هذه النظرية تقترح أن وجود الأحماض (مثل حامض الكربونيك) يكون أساسيا لحدوث التآكل.

هذه النظرية قابلة للتطبيق تحديدا بالنسبة لصدأ الحديد في الجو. وطبقا لهذه النظرية، فإن صدأ الحديد يعود إلى الأداء المستمر للأكسجين، ثاني أكسيد الكربون، الرطوبة، حيث يتحول المعدن إلى بيكربونات الحديدوز المذابة والتي يتم أكسدتها إلى كربونات الحديديك القاعدية وأخيرا إلى أكسيد الحديديك المائي.

$$Fe+O+2CO+H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2$$

$$2Fe(HCO_3)_2+H_2O+O \rightarrow 2Fe(OH)CO_3+2CO_2+2H_2O$$

$$2Fe(OH)CO_3+2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3+2CO_2$$

وهذه النظرية تعضدها حقيقة أن (1) تحليل الصدأ يوجد عموما وجود كربونات الحديدوز وكربونات الحديديك مع أكسيد الحديديك المائي (2) تأخير الصدأ في وجود جير مطفي مضاف أو أيدروكسيد الصوديوم إلى الماء المغمور فيه الحديد.

(2) العدوانية الكيميائية المباشرة: (DIRECT CHEMICAL ATTACK)

هذه النظرية تشرح ما يسمى التآكل الكيميائي أو الجاف. العدوانية المباشرة بواسطة الغازات الجافة على المعدن عند درجة حرارة الجو وإن كان هذا ليس هو العادي. ولكن، عندما يحدث التآكل بواسطة العدوانية الكيميائية المباشرة فإنه عادة تتكون طبقة صلبة من ناتج التآكل على سطح المعدن وهذه الطبقة تحمي المعدن من استمرار التآكل. وفي حالة تكون ناتج تآكل قابل للإذابة أو في شكل سائل عندئذ يكون المعدن معرض لاستمرار التآكل. فمثلا، الكلور واليود يحدث عدوانية على الفضة حيث تتكون طبقة حماية من هاليد الفضة (Silver Halide) . بالمثل عند إزالة القصدير من الصلب الكربوني ذو المحتوى المنخفض من القصدير (حيث يحدث ذلك لمعلبات

الصلب الكربونى المحتوية على القصدير) باستخدام غاز الكلور عند درجات الحرارة العالية أعلا من 120° م عندئذ يتحول القصدير إلى رابع كلوريد القصدير ($SnCl_4$) الذى يتطاير وبالتالى فإن كل القصدير يتم إزالته بسرعة من سطح المعدن. ولكن فى تلك الحالات، يسبب غاز الكلور الجاف تآكلاً لمعدن الأساس من الحديد فقط ذلك لأن كلوريد الحديد ($FeCl_3$) الذى يتكون على السطح يكون صلبا وغير قابل للتبخر وهذا يحمى باقي المعدن. وأحد الطرق العادية التى يتآكل بها المعدن بالتفاعل المباشر هى بالتفاعل مع الأكسجين. القلويات وأملاح التربة القلوية (مثل، Mg , Ca , Na ... الخ) يحدث لها أكسدة شديدة حتى عند درجات الحرارة المنخفضة بينما عند درجات الحرارة العالية فإن كل المعادن باستثناء الفضة والذهب والبلاتين تحث لها أكسدة. القلويات ومعادن التربة القلوية عند الأكسدة تنتج رواسب من الأكسيد بحجم أصغر عن المعادن التى تكونت منها. وينتج عن ذلك تكون طبقة مسامية التى يمكن للأكسجين أن يتسرب خلالها لإحداث عدوانية تالية على المعدن. وعلى الجانب الآخر فإن المعادن الثقيلة والألومنيوم تكون طبقات أكسيد ذات حجم أكبر عن المعدن التى تكونت منه. وطبقات الأكسيد هذه الغير مسامية تمنع تسرب الأكسجين وبالتالى فإن معدل التآكل التالى ينخفض مع الزيادة فى سمك طبقة الأكسيد (Pilling-Bedworth's Rule) . ولكن مع زيادة نمو وسمك الطبقة فإن استعدادها للتشقق وتكوين قشور يزداد وخاصة عند درجات الحرارة العالية، كما يمكن حدوث عدوانية متقطعة على المعدن عند الأجزاء المعرضة للمعدن. (بسبب التشقق لطبقة الأكسيد).

وعمليا فإن كل المعادن عند التعرض للهواء تحدث لها تغطية بطبقة من الأكسيد بسمك قليل من وحدات الأنجسترون ($IA = 10^{-8}$ cm). وسمك طبقة الأكسيد يختلف طبقا لنوع المعدن ودرجة الحرارة. فعند درجات الحرارة العالية يحدث تكون لطبقة القشور بطريقتين. أحداهما بتسرب الأكسجين إلى المعدن خلال طبقات الأكسيد التى تكونت والآخر بتسرب المعدن (مثل الحديد، الألومنيوم والزنك) إلى الخارج خلال طبقات الأكسيد. والأخرى طبقا للنظرية الأيونية للأكسدة، يزداد سمك طبقات الأكسيد على المعادن بسبب تسرب أيونات المعدن إلى الخارج خلال طبقة الأكسيد وخاصة خلال أماكن الثغرات للأكسيد حيث يتأكسد عند التفاعل مع الأكسجين على السطح الحر.

وكلا من الألومنيوم والكروم يكون طبقات من الأكسيد ذات خاصية الحماية وبالتالى فإن تلك المعادن تستخدم عادة لتكوين السبائك مع معادن أخرى ذات خاصية سرعة التعرض للعدوانية وبذا تزداد مقاومة السبيكة للتآكل بفعل الأكسدة.

(3) النظرية الكهروكيميائية ELECTROCHEMICAL THEORY

هذه النظرية تشرح التآكل الغير مباشر أو الرطب والنظرية الكهروكيميائية الحديثة مبنية على نظرية نيرنست التى تفترض أن كل المعادن لها استعداد للتحول إلى المحلول. فى حالة غمر قطب من الزنك فى محلول من كبريتات الزنك، فإن أيونات الزنك الموجبة فى قطب المعدن تكون فى حالة نبذبة مستمرة حيث يحدث أن يستقبل أيون الطاقة الكافية للهروب من المعدن والمرور نحو المحلول المحيط به. عندئذ يكتسب القطب شحنة سالبة، لذلك فإن كل أيون زنك (Zn^{++}) يمر من المعدن نحو المحلول يترك القطب ناقصا عدد اثنين اليكترون. أيونات الزنك فى المحلول تنجذب نحو قطب الزنك الحامل للشحنة السالبة وبعض الأيونات يمكن أن يعاد ترسيبها على القطب الصلب. لذلك فإنه تحدث حالة اتزان سريعة بين الأيونات الموجبة فى المحلول والمعدن. أما فى حالة النحاس، يكون استعداد النحاس للتحول إلى المحلول أقل واستعداده للترسيب على قطب النحاس أكبر.

واستعداد المعدن للمرور نحو المحلول عند الغمر فى محلول من أحد أملاحه يتم قياسه بواسطة جهد المعدن. كما سبق توضيحه فإن جهود القطب القياسية لمختلف المعادن ثم تعيينها مقارنة بجهد قطب الهيدروجين القياسى والذى قدر ليكون صفراً.

وفى حالة المعدن ذو جهد قطب أعلا والتصق بمعدن آخر له جهد قطب أقل، فإنه تتكون خلية جلفنية (Galvanic Cell) والمعدن ذو جهد قطب أعلا يصبح آنودى ويتحول نحو المحلول إلى درجة مقاسة. إذا كان السائل المحيط حامضى بما فيه الكفاية، فإنه يتصاعد غاز الهيدروجين (H_2) عند المعدن الكاثودى بينما تحدث الإذابة للمعدن الأنودى – فى حالة هبوط الحموضة للسائل المحيط إلى أقل من قيمة معينة، فإن معدل الإذابة للمعدن الأنودى يقل ويتم التحكم فيها بالمعدل الذى عنده يمكن للأكسجين أن يتسرب نحو الكاثود ويزيل الاستقطاب لخلية التآكل.

درجة التآكل الجلفنى وتتوقف على الفرق فى جهود القطب لكلا القطبين وبالتالى مساحاتهما على التوالى. فكلما زاد الفرق فى الجهود للكاثود والأنود، كلما زاد معدل التآكل. كذلك فإن صغر مساحة الآنود مقارنة بتلك الكاثود، يزيد من حدة التآكل.

تفاعلات التآكل (CORROSION REACTIONS)

لقد سبق توضيح أنه فى حالة معدنين لهما جهود قطب مختلفة فإنهما يكونان خلية جلفنية وذلك عند غمرهما فى محلول موصل (اليكتروليت). والقوة الدافعة (E.m.F) للخلية فى الخلية المفتوحة (أى عند عدم سريان التيار). وتتعين بواسطة الفرق بين جهد

القطب عند توصيل القطبين بواسطة سلك، فإن الاليكترونات تتدفق من الموجب (Electropositive) "الأنود" إلى السالب "الكاثود". والتفاعلات المختلفة التي يمكن أن تحدث عند الأقطاب هي كالآتي:

تفاعلات الأنود: (ANODE REACTIONS)

عند الأنود تفقد ذرات المعدن اليكتروناتها إلى البيئة الملاصقة وتمر نحو المحلول في شكل أيونات موجبة (أكسدة) كالآتي:

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e'$$

ويستمر ذلك مع استمرار إزالة الاليكترونات والأيونات من البيئة الملاصقة. وفي حالة عدم إزالتها فإن التآكل يتوقف ولا يستمر. لذلك فإن درجة التآكل لمعدن الأنود تتوقف على التفاعلات عند الكاثود والذى يلتهم الاليكترونات المتدفقة من الأنود وتحول أيونات المعدن المتكونة عند الأنود إلى نواتج تآكل غير مذابة كالآتي:

$$Fe^{++} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)$$

تفاعلات الكاثود (CATHODE REACTIONS)

الاليكترونات المنطلقة عند الأنودات تصل إلى الكاثودات وتقوم بأعمال كاثودية استئصالية مختلفة.

(1) الطلاء الكهربى (Electroplating)

عند الكاثود تجمع أيونات المعدن الاليكترونات وترسب على سطح الكاثود

مثال: $Cu+++Ze' \rightarrow Cu$

(2) انطلاق الهيدروجين:

في المحلول الحامضى (وفي عدم وجود الأكسجين) تقتنص أيونات الهيدروجين الاليكترونات حيث عندئذ يتكون غاز الهيدروجين (H_2).

$$2H_3O^{+} + 2e' \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

في المجال المتعادل والقلوى وفي عدم وجود الأكسجين، سيكون التفاعل الذى سيحدث كالآتي:

$$2H_2O + 2e' \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH$$

عمليات التآكل التي فيها يتصاعد الهيدروجين تسمى (Hydrogen Type).

(3) تكون أيونات الهيدروكسيد:

في وجود الأكسجين المذاب وفي المجال المتعادل أو القلوى

$$2H_2O + O_2 + 4e' \rightarrow 4OH'$$

عمليات التآكل التى تتضمن الأكسجين تسمى (Oxygen Type)

التفاعلات السابق ذكرها تمثل فقط التفاعلات السائدة – فى كثير من الحالات، وكثير من تلك التفاعلات يمكن أن يحدث فى نفس الوقت.

لذلك، يتضح أن المتطلبات الأساسية للتآكل الكهروكيميائى هى :

1. تكوين مساحات آنودية ومساحات كاثودية

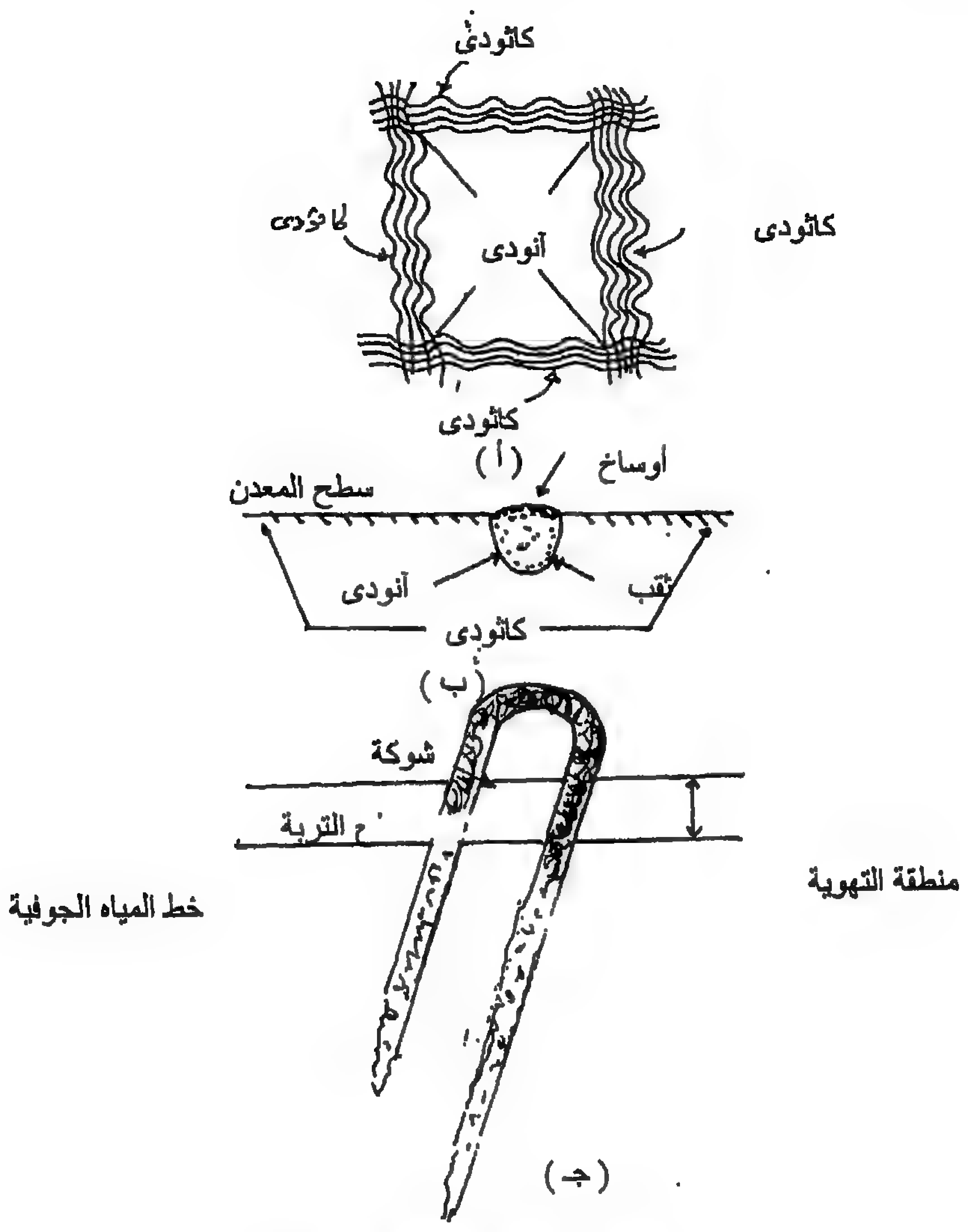
2. التوصيل الكهربى بين الأجزاء الكاثودية والأنودية لإمكان توصيل الاليكترونات.

3. اليكتروليت الذى خلاله يمكن أن تنتشر الأيونات أو تتحرك، وعادة هذا ما توفره الرطوبة.

هذه النظرية شرحت بنجاح تآكل المعادن التى على التصاق مع معدن ثمين أو سبيكة من معادن نادرة (Noble)، وكذلك للمعادن المحتوية على الملوثات القادرة على العمل كمساحات كاثودية فى معظم معدن الأساس الآنودى. ولكن هذه النظرية كانت غير قادرة على شرح لماذا تحدث عدوانية مركزة مثل التآكل الثقبى (Pitting) عادة، ولماذا يحدث التآكل غالبا فى الأماكن البعيدة عن وصول الأكسجين. لشرح هذه الظاهرة اقترح (U.R.Evans) وآخرين نظرية كهروكيميائية مطورة والتى تنص على أن التآكل يحدث فى حالات كثيرة بسبب الاختلاف فى التهوية (Differential Aeration).

والمساحات الأنودية والكاثودية يمكن أن توجد حتى فى حالة المعدن النقى والمتجانس بسبب اختلاف كميات الأكسجين التى تصل إلى مختلف أجزاء المعدن والتى تكون خلايا تركيز الأكسجين – Oxygen Concentration Cells – فى مثل هذه الحالات، تكون تلك المساحات معرضة إلى كمية أكبر من الهواء (أو الأكسجين) تصبح كاثودية بينما المساحات التى تكون معرضة قليلا أو غير معرضة للهواء تصبح آنودية ويحدث لها تآكل.

ومثال لحدوث التآكل بسبب اختلاف التهوية موضح فى الأشكال (5) (أ ، ب ، جـ) التى تبين جزء من سطح المعدن المغطى بالأوساخ والذى يكون أقل تعرضا للهواء عن باقى المعدن. لذلك فإن المساحة المغطاة بالأوساخ تصبح آنودية ويحدث لها تآكل.



شكل (5) التآكل باختلاف التهوية

والتفاعلات التى تحدث عادة عند الكاثود هى

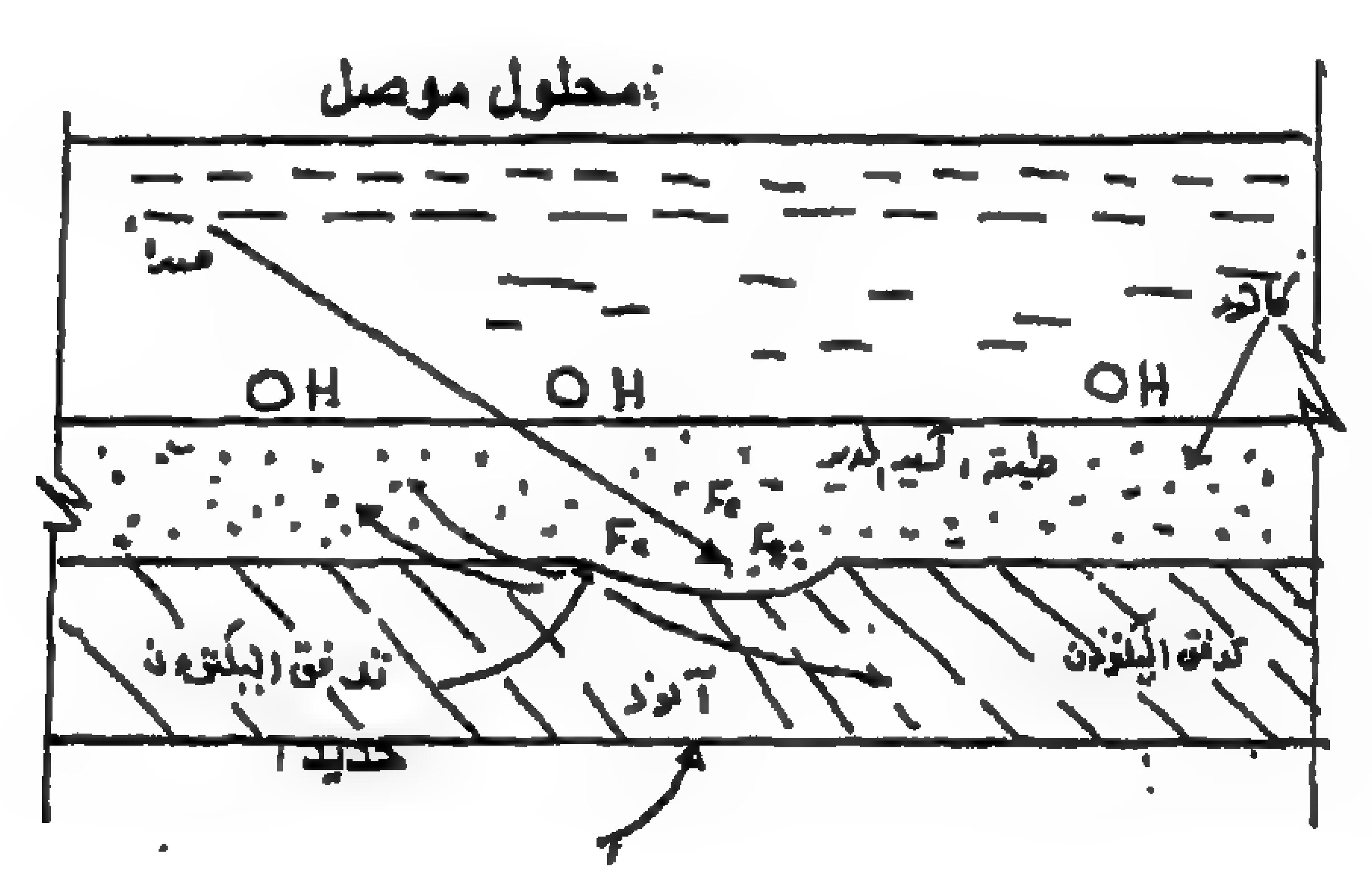
$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e' \rightarrow 2OH'$$

وهذه التفاعلات تستهلك الاليكترونات بمساعدة الأكسجين بينما عند الآنود يكون التفاعل الذى يحدث هو

$$Fe = Fe^{++} + 2e'; Fe^{++} + 2OH' = Fe(OH)_2$$

$Fe(OH)_2$ يتأكسد إلى $Fe(OH)_3$ فى وجود بيئة مؤكسدة. مع تقدم التآكل يتكون صدأ أكثر وتظل المساحة غير معرضة للهواء. هذا يزيد فى المساعدة على حدوث صدأ أكثر وتظل المساحة غير معرضة للهواء. هذا يزيد فى المساعدة على حدوث التآكل مع إنتاج جيوب عميقة فى المعدن (Deep cavities) . وهذا النوع من التآكل المحلى الكثيف يسمى التآكل الثقبى (Pitting). شكل (5-أ) يوضح سور من السلك حيث المساحات التى ينقطع فيها السلك تكون أقل عرضة للهواء عن باقى السور وبالتالى فإن التآكل يحدث عند تقاطعات السلك التى هى آنودية. بالمثل الشق فى المعدن يكون أقل عرضة للهواء وبالتالى يكون مساحة آنودية حيث يحدث التآكل.

الشكل (6) يبين ماسورة حديدية غير مغطاة تماما بطبقة سطحية من الأكسيد. وفى وجود الرطوبة، تتكون خلية تآكل التى فيها الطبقة المغطاة بالأكسيد تصبح كاثودية بالنسبة لجزء المعدن الذى يكون معرضا مباشرة لطبقة السائل عند التشقق فى طبقة الأكسيد.



شكل (6) تآكل ماسورة حديد عند تشقق فى طبقة الأكسيد السطحية

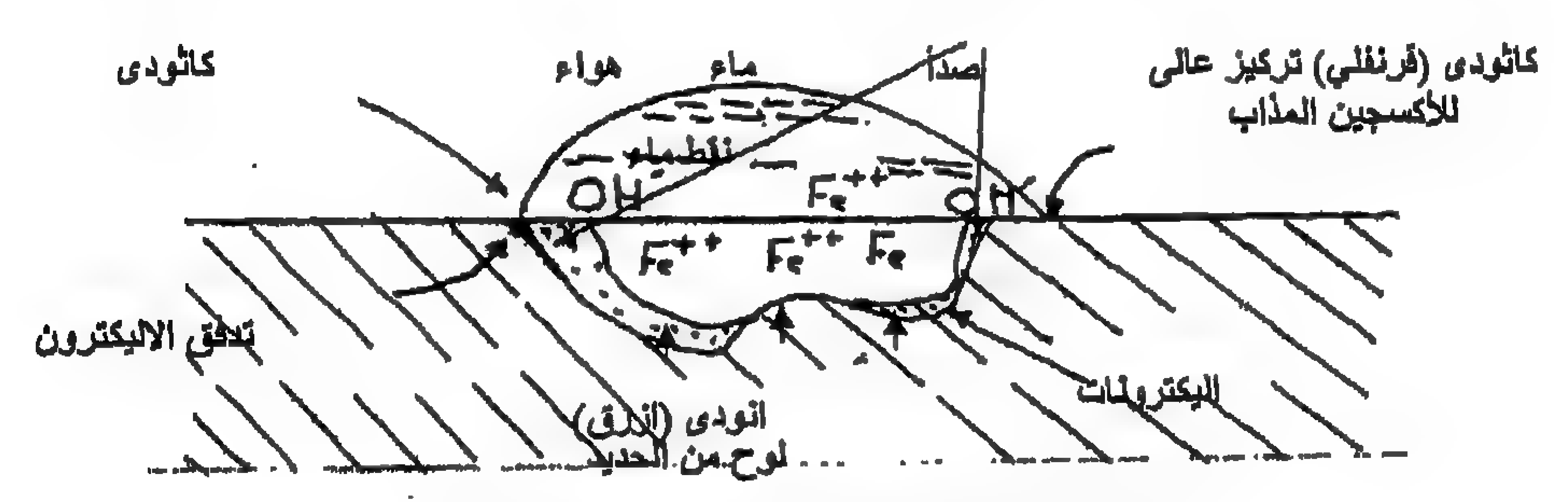
رغم أن التوصيل الإليكترونى لطبقة الأكسيد صغيرا والفرق فى جهد القطب أقل، ولكن سريان التيار يمكن قياسه. فالمعدن المعرض يحدث له تآكل ويمر F^{++} إلى المحلول. وتفاعل الكاثود عادة هو نفسه كما سبق وصفه، أى تكوين OH' من الأكسجين المذاب.

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e' = 2OH'$$

مع استمرار التآكل، فإن كلا من F^{++} ، OH' يتراكم فى المحلول ويتحدان لتكوين أيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ والذى يتأكسد إلى أكسيد الحديديك المائى الغير مذاب ($Fe_2O_3. XH_2O$). إذا كان الكاثود له مساحة سطحية كبيرة مثل سطح ماسورة طويلة فإن تفاعل الكاثود يمكن أن يكون كبيرا، ونظرا لأن مساحة الآنود ستكون صغيرة نسبيا فإن التآكل يكون حادا عند الآنود بما يؤدى إلى حدوث ثقوب فى الماسورة حيث تكون هناك ثقوب صغيرة فى طبقة الأكسيد، ويمكن أن يكون الصدأ فى المحلول على مساحة ما من المعدن المتآكل. ولكن، إذا أمكن لأيدروكسيد المعدن الغير مذاب تغطية وعزل الشقوق فى طبقة الأكسيد، فإن التآكل يمكن أن يتوقف.

لقد سبق الإشارة إلى أن جهد القطب المعدنى يتوقف على طبيعة وتركيز المحلول المحيط بالقطب. وكذلك أن جهد القطب يتوقف على تركيز الأكسجين المذاب فى المحلول، وأن المعدن فى الماء الخالى من الأكسجين يصبح أكثر إيجابية كهربية (More Electropositive) عن المعدن فى الماء المحتوى على أكسجين مذاب.

وتكوين خلية تركيز الأكسجين يمكن توضيحه فى الشكل (7) والذى يمثل نقطة من الماء موجودة على سطح الحديد أو الصلب.



شكل (7) تكون خلية تركيز الأكسجين على اللوح المعدنى الموضوع عليه نقطة الماء

الطبقة الرقيقة للماء عند محيط نقطة المياه بها تركيز أكسجين أعلا عن الماء الملتصق بالمعدن عند مركز النقطة نظرا لبعدها عن مصدر الأكسجين فى الهواء الخارجى. لذلك، فإن المعدن عند مركز النقطة يصبح آنودى ويحدث به تآكل، وتمر أيونات الحديد Fe^{++} نحو المحلول وتتكون أيونات OH' فى نقطة الماء بالتفاعل الكاثودى الذى يحدث عند محيط النقطة. فى هذه الحالة، فإن $Fe(OH)_2$ وبالتالى الصدأ $Fe(OH)_3$ سوف يتكونان فى المحلول ودائرة نواتج التآكل سوف تحيط بثقب المعدن. والصدأ الذى تكون حول الآنود يعمل على منع دخول الأكسجين من أسطح النقطة وبالتالى يعجل من معدل التآكل. والتفاعلات المختلفة التى تحدث تحت النقطة يمكن تتبعها باستخدام المؤشر من الفينول فيثلين + البوتاسيوم فيروسيانيد (Ferroxyl

(Indictor. التفاعلات يمكن تعجيلها بإضافة نقطة من محلول (Nacl). والمحلول عند المركز يتحول إلى الأزرق بينما تكون أيونات الحديدوز عند الجزء الأنودى الذى يتفاعل مع الفيرو سيانيد معطيا لون أزرق. يتحول المؤشر (Indicator) إلى اللون القرنفلى (Pink) عند محيط النقطة بسبب تلوث OH' عند الكاثود والذى يتفاعل مع الفينول فيثالين فى المؤشر معطيا اللون القرنفلى.

تتكون المساحات الأنودية والكاثودية على المنشآت المعدنية لعوامل عديدة أخرى التى تؤدى إلى عاملين لحدوث التآكل (Corrosion Couples). فمثلا، تتكون مساحات أنودية عند (a) حيث المعدن المجهد، والمساحات (b) ذات تركيز منخفض نسبيا من الأكسجين المذاب، والمساحات (C) التى عندها حدث تشقق لطبقة لحماية السطحية، (d) الملوثت المعدنية الخارجية أو الداخلية والتى هى على اتصال كهربى بالمعدن .. الخ. مساحات كاثودية يمكن أن تتكون عند (a) حيث المعدن المُجهد نسبيا، المساحات (b) التى عندها تركيز الأكسجين مرتفع نسبيا، (c) ملوث المعدن التى فوقها يوجد أكسجين قليل أو انخفاض الفولتية الزائدة للهيدروجين (Low Hydrogen Over-Voltage) ، و(d) الملوثات الداخلية أو الخارجية الملتصقة بالمعدن والتى هى كاثودية للمعدن .. الخ.

والأشكال المختلفة ذات التأثير على التآكل والأنواع المختلفة للتآكل سيتم مناقشتها فى البنود التالية:

النظرية الكهروكيميائية توضح التآكل الذى يحدث أسفل الشقوق، الثقوب، والقشور وتراكم الأنقاض، ولكن لا يمكنها شرح السبب فى عدم تآكل المعادن المهواه. ولكن الإجابة على ذلك هو أن المعدن فى الحالات المناسبة تحدث له أكسدة مباشرة منتجا طبقات رقيقة جدا من الأكسيد على السطح وتلك الطبقات تحمى المعدن من استمرار الأكسدة. عند درجات الحرارة المنخفضة يكون تسرب الغازات والأيونات خلال الطبقات صغيرا جدا وبذلك فإن طبقات الأكسيد أو الأيدروكسيد التى تتكون على سطح المعدن توفر الحماية أو تسبب كون المعدن أصبح ثمينا (Ennobling). عند درجات الحرارة العالية فإن طبقة الأكسيد التى لا ترى يمكن أن تحقق الحماية الجيدة.

التآكل الجوى (Atmospheric Corrosion)

عند تعرض المعدن للجو، فإنه تتكون طبقة أكسيد على سطحه بسبب التفاعل مع الهواء الجوى. مع استمرار طبقة الحماية هذه على كل سطح المعدن، فإنه يحدث توقف للتآكل وعدم استمراره. ولكن، فى حالة حدوث تلف لطبقة الأكسيد هذه بفعل

الأداء الكهروكيميائى على سطح المعدن بسبب وجود الرطوبة أو أى أليكترُوليف، فإن التآكل يستمر.

يتأثر التآكل الجوى بالعوامل التالية:

(1) الرطوبة:

من الملاحظ أن المعدات الحديدية لا يحدث لها تآكل فى الهواء الجاف ولكنها تصدأ عند التعرض للهواء الرطب. عند وصول رطوبة الجو إلى قيمة معينة، فإن معدل التآكل يزداد بشدة. وهذا ما يعرف بالرطوبة الحرجة (Critical Humidity).

والسبب الرئيسى فى زيادة معدل التآكل فى الهواء الرطب هو أن الغازات والأبخرة الموجودة فى الجو تذوب فى الرطوبة والتى تعمل على تنشيط التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية على السطح المعدنى بما يؤدى إلى حدوث التآكل. ودرجة العدوانية تعتمد على خواص المعدن. والمعادن مثل معدن الكروم يوفر طبقة أكسيد عالية الحماية والمقاومة. ولكن فى حالة وجود تشققات فى طبقة الأكسيد أو فى حالة عدم استمراريتها، عندئذ تتكون خلايا كهروكيميائية محلية بسبب فعل الهواء الجوى الرطب ويحدث تآكل للمعدن عند المساحات المعرضة من المعدن والتى تصبح آنودية. وطبقة الأكسيد يمكن كذلك أن تتلف عند تعرضها لسقوط الأمطار والذى يؤدى إلى تنشيط التآكل الجوى.

(2) الملوثات الموجودة فى الهواء الجوى

فى البيئة البحرية، وجود الإليكتروليت مثل كلوريد الصوديوم (Nacl) فى هواء الجو الرطب يؤدى إلى زيادة التآكل للمعدن. كذلك فإن الجو القريب من المناطق الصناعية يكون ملوثا بالأبخرة الحامضية والغازات مثل H_2S , SO_2 , SO_3 , Co_2 . فى حالة التصاق الماء التى تكون تلك الغازات مذابة فيه على سطح المعدن، فإن معدل التوصيل الكهربى للماء يزداد. وهذا من الطبيعى يعمل على زيادة سريان التيار فى الخلايا الكهروكيميائية الصغيرة والمحلية على المساحات المعرضة على سطح المعدن. لذلك، فإنه يلاحظ زيادة معدل التآكل فى الأجواء البحرية والمناطق الصناعية.

كذلك، فإن وجود جسيمات عالقة فى الهواء الجوى تؤثر على التآكل، والجسيمات الخاملة كيميائيا مثل جسيمات الفحم والغبار قد تمتص الرطوبة أو الغازات بما يؤدى إلى زيادة التآكل للمعدن المعرض. بالمثل، فإن جسيمات الأملاح ذات النشاط الكيميائى مثل كلوريد الصوديوم، كبريتات النشادر $(NH_4)_2SO_4$ .. الخ. يمكن أن تمتص الرطوبة وتوفر الإليكتروليت الضرورى لحدوث التآكل الكهروكيميائى.

(3) طبيعة نواتج التآكل المتكونة:

المعادن Al , Cr , Ni والسبائك مثل الصلب المقاوم لها مقاومة للتآكل الجوى بسبب استعدادها لتكوين طبقة حماية من الأكسيد رقيقة وقوية. ولكن، معادن مثل Pb , Cu رغم أنها غير قادرة على تكوين طبقات حماية جيدة، تشكل مقاومة للتآكل بفعل الهواء الجوى بسبب تكوين طبقات ثابتة من نواتج التآكل. تلك الطبقات توفر مقاومة للتآكل بتكوين حاجز طبيعى بين المعدن والبيئة الملاصقة. ودرجة الحماية تتوقف على مدى الالتصاق لطبقة الحماية المتكونة ورطوبتها الحرجة. كما أن النحاس يكون طبقة ملتصقة من كربونات النحاس القاعدية أو من كبريتات النحاس القلوية والتى توفر المقاومة ضد التآكل الجوى. ولكن، فى حالة الحديد، الناتج الأولى للتآكل، أيدروكسيد الحديدوز يتأكسد إلى كربونات الحديديك القاعدية ثم إلى أكسيد الحديديك المائى (الصدأ) والذى يكون غير ملتصقاً. وأحد أسباب وأن أكسدة $Fe(OH)_2$ إلى $Fe(OH)_3$ يصاحبها خفض فى الحجم. معدل التآكل الجوى للحديد يتوقف على درجة الرطوبة الموجودة فى الجو، ودرجة تلوث الهواء الجوى وحالات التعرض لهطول الأمطار.

الفصل الثالث

العوامل ذات التأثير على التآكل

معدل وشدة التآكل تعتمد غالبا على عاملين رئيسيين وهما:

1- طبيعة المعدن 2- طبيعة البيئة الملاصقة

وسيتم مناقشة هذه العوامل بالتفصيل

1. طبيعة المعدن

أ- جهد الأكسدة (Oxidation Potential)

درجة التآكل تتوقف على وضع المعدن فى التسلسل الكهروكيميائى جدول (1) وعلى التسلسل الجلفنى جدول (2). عند التصاق معدنين فى وجود اليكتروليت فإن المعدن الأعلا فى التسلسل الجلفنى يصبح الأنود ويتآكل. كذلك كلما زاد الفاصل بين معدنين فى التسلسل الجلفنى كلما زاد الفرق فى جهد الأكسدة لهما وبذلك سيكون التآكل للمعدن الأنودى.

ب- الفولتية الزائدة (Over Voltage)

فى حالة وضع زنك نقى فى ($IN \quad H_2SO_4$) ، فإنه يحدث له تآكل مكونا طبقة مع توليد فقاعات من غاز الهيدروجين على سطح المعدن المغمور. بالرغم من الوضع العالى للمعدن مقارنة بالهيدروجين فى التسلسل الكهروكيميائى جدول (1)، فإن المعدل الأولى للتفاعل يكون بطيئا جدا بسبب الفولتية الزائدة (حوالى 0.7 فولت)، والتى تقلل جهد القطب أو القوة الدافعة للتآكل إلى جزء صغير من الفولت. ولكن تآكل الزنك يمكن إسراعه بإضافة نقطة من $CuSO_4$ لأن بعض من النحاس يرسب على الزنك مكونا كاثودات صغيرة التى عندها الفولتية الزائدة للهيدروجين تكون فقط (0.33 فولت). فى حالة إضافة نقطة من كلوريد البلاتين (Platine Chloride)، فإن التآكل يظل أكثر سرعة ذلك لأن الفولتية الزائدة على النقط المغطاة بالبلاتين تظل قليلة (0.2 فولت). لذلك فإن خفض الفولتية الزائدة يقوم بدور هام فى تعجيل التآكل.

جـ- المساحات النسبية للآنود والكاثود:

عند توصيل لوحين من الصلب كل على حدة، أحدهما مع لوح من النحاس (الكاثود) له نفس المساحة والآخر مع لوح من النحاس له مساحة أكبر كثيرا، فإنه يمكن ملاحظة أن التوصيل الأخير ينتج كمية أكبر من التيار وأن تآكل أنود الصلب فى هذه الحالة سيكون أكبر كثيرا عن التوصيل الأول. ويمكن استنتاج أنه عندما يكون الاستقطاب الأنودى مهملا وأن التوصيل مستمر وثابت إلى حد ما، فإن تآكل الآنود يتناسب طرديا مع مساحة الكاثود.

رغم أن تيار التآكل هو نفسه عند كل من الكاثود والأنود، إلا أن كثافة التيار عند الأنود الأصغر ستكون أكبر. والطلب الكبير على الاليكترونات بواسطة المساحة الكاثودية الأكبر سيقابله آنود الصلب الصغير مكونا أيونات Fe^{++} أكثر ولذلك فإن التآكل يكون أكثر حدة.

(د) نقاء المعدن:

الملوثات الموجودة فى معدن تكون خلايا جلفنية صغيرة مع المعدن فى البيئة العادية حيث يحدث التآكل للجزء الآنودى. فمثلا، الملوثات مثل Pb ، Fe أو C فى الزنك تؤدى إلى تكون خلايا كهروكيميائية صغيرة عند الجزء المعرض للملوث ويحدث التآكل للزنك حول الملوث بفعل الأداء الموضعى. ومعدل التآكل يزداد بزيادة التعرض للملوثات. والآثار القليلة من الملوثات على معدل التآكل للزنك يمكن رؤيته من البيانات التالية:

المعدن	نسبة النقاء %	معدل التآكل
الزنك	99.999	1
الزنك	99.99	2.650
الزنك	99.9	5.00

ولكن الملوثات التى تكون محلول صلب (Solid Solution) فى السبيكة تكون متجانسة وبالتالى لا تكون خلايا تآكل محلية. ولكن السبائك ذات البناء الحبيبي الذى فيه جهود القطب للبلورات والبناء الشبكي (Matrix) يكون مختلفا حيث يمكن أن تحدث تآكل عالى. وإزالة الزنك (Dezincing) من النحاس الأصفر (Brass) يوفر مثال لهذا النوع.

هـ- الحالة الطبيعية للمعدن:

يتأثر معدل التآكل بالحالة الطبيعية للمعدن. فمثلا، كلما صغر حجم الحبيبات للمعدن أو السبيكة، كلما زادت الإذابة.

كذلك يمكن أن يتأثر معدل التآكل طبقا لتوجيه البللورات عند سطح المعدن. فمثلا، وجد أن معدل التآكل لأيونات النحاس مختلفا على الأوجه المختلفة لبللورة النحاس النقى. كذلك، حتى فى حالة المعدن النقى، فإن المساحات تحت الإجهاد تميل إلى أن تكون آنودية ويحدث التآكل. والتآكل بفعل الإجهاد والتشقق (Stress Corrosion Cracking) لوحظ فى العديد من السبائك مثل (Alpha Brass) وسبائك الحديد والألومنيوم فى البيئات المناسبة. والدراسات الاليكترونية المجهرية على الصلب المقاوم أثبتت كذلك تكون أكسيد الكروم عند النقط تحت الإجهاد بينما لم يتم اكتشافه عند النقط حيث لا يوجد إجهاد.

وتأثير الإجهاد على التآكل يمكن توضيحه بغمر دبوس فى مؤشر (Ferroxyl). سيلاحظ زاوية اللون الأزرق عند الرأس والمكان عند الدبوس (الذى وضع تحت الإجهاد أثناء عملية التصنيع) مبينا المساحات الآنودية بينما المنطقة على طول الدبوس تتحول إلى اللون الأحمر مبينه المساحات الكاثودية. كذلك سلوك مشابه يمكن ملاحظته مع قطعة من سلك الحديد المطروق عند المنتصف والذى يبين التآكل عند تلك النقطة تحت الإجهاد.

أما الإجهادات المتبقية فى المعدن يمكن التحرر منها بالمعالجة الحرارية بالتلدين (Annealing) عند درجات الحرارة المناسبة.

(و) طبيعة طبقة الأكسيد:

هذا العامل تم مناقشته سابقا عند تناول نظرية التآكل الكيميائى. ففى الجو المتوفر فيه الهواء، كل المعادن يحدث لها تغطية بطبقة من الأكسيد ذات سمك قليلا من الأنجستروون ($IA^o = 10^{-10}$ m) . والطبقة قد تحتوى واحد أو أكثر من أشكال أكسيد المعدن وسمكها يتوقف على طبيعة المعدن ودرجة الحرارة. والمعادن مثل Mg ، Ca ، Ba ، Li ، No ، K تكون أكاسيد التى يكون حجمها النوعى أقل من ذلك لذرات المعدن.

لذلك، فإن طبقة الأكسيد التى تتكون ستكون مسامية حيث يمكن من خلالها تسرب الأكسجين مسببا استمرار التآكل. وعلى الجانب الآخر Al ، المعادن الثقيلة تكون أكاسيد ذات أحجام نوعية أكبر من ذلك لذرات المعدن وطبقة الأكسيد الغير مسامية التى تتكون سوف تحمى المعدن من استمرار التآكل، عدا فى حالة حدوث تشقق أو ثقوب فى الطبقة.

ونسبة الأحجام ما بين أكسيد المعدن إلى المعدن تعرف بنسبة الحجم النوعى (Specific Volume Ratio). نسبة الحجم النوعى لـــ W ، Cr ، Ni هـــى 3.6 ، 2 ،

1.6 على التوالى، والتى تبين أن معدل الأكسدة عند درجات الحرارة العالية تكون عند أدناها لمعدن التنجستين (W).

طبقات الأكسيد يمكن أن تكون أكثر سمكا بالتسخين لمدة طويلة، باستخدام عوامل الأكسدة الكيميائية وكذلك بالأنود (Anodizing).

الطبقة ذات المناعة (Passive Film) يمكن أن تتكون على الحديد بالغمر فى عوامل أكسدة قوية مثل HNO_3. ولكن، هذه الطبقة ذات المناعة تكون هشة وتفقد خاصية الحماية عند تلف الطبقة. وعلى العكس طبقة المناعة التى تتكون على الصلب المقاوم تكون مستقرة إلى حد ما وتوفر الحماية المناسبة، عدا فى حالة تلف طبقة الأكسيد بالاختزال. لذلك، فإن التآكل يعتمد على نسبة النوعية الحجمية للأكسيد والمعدن والسمك والتوصيل لطبقة الأكسيد وتفاعلاتها مع البيئة الملاصقة

(ز) إذابة نواتج التآكل:

إذابة نواتج التآكل المتكونة تعتبر عامل هام فى التآكل الكهروكيميائى. فإذا كانت نواتج التآكل مذابة، فإن تآكل المعدن سيتقدم سريعا. على الجانب الآخر، إذا كانت نواتج التآكل غير مذابة (مثل: الكثير من الأكاسيد المعدنية) أو إذا كونت منتج آخر غير مذاب بالتفاعل مع المجال (مثال، $PbSO_4$ فى حالة Pb فى وسط من H_2SO_4)، عندئذ فإن طبقة الحماية التى تكونت تعمل على الحد من التآكل.

2ـ طبيعة البيئة الملاصقة (NATURE OF THE ENVIRONMENT)

أ- درجة الحرارة:

معدل التفاعلات الكيميائية ومعدل الانتشار يزداد بزيادة درجة الحرارة ويقل الاستقطاب. لذلك، يمكن القول أن التآكل يزداد مع زيادة درجة الحرارة. ولكن إذابة الغازات مثل O_2 التى تؤثر على التآكل تقل مع درجة الحرارة العالية. والتآكل البينى للحبيبات مثل القصافة القاعدية (Caustic Embrittlement) تحدث فقط عند درجات الحرارة العالية فى الغلايات ذات الضغط العالى.

ب- وجود الرطوبة:

التآكل الجوى للحديد يكون بطيئا فى الهواء الجاف ولكنه يزداد بسرعة فى وجود الرطوبة. وهذا يرجع غالبا إلى حقيقة أن الرطوبة تعمل كمذيب لأكسجين الهواء الجوى، الغازات الأخرى أو الأملاح لتوفير الإاليكتروليت الأساسى لإكمال خلية التآكل. والرطوبة كذلك تتفاعل مع المعدن أو الأكسيد فى بعض الحالات. فالمعادن مثل Mg ،

Al ، Zn ، Cr ، Mn ، Fe يمكن أن تتآكل في وجود الماء حتى فى حالة عدم وجـود الأكسجين.

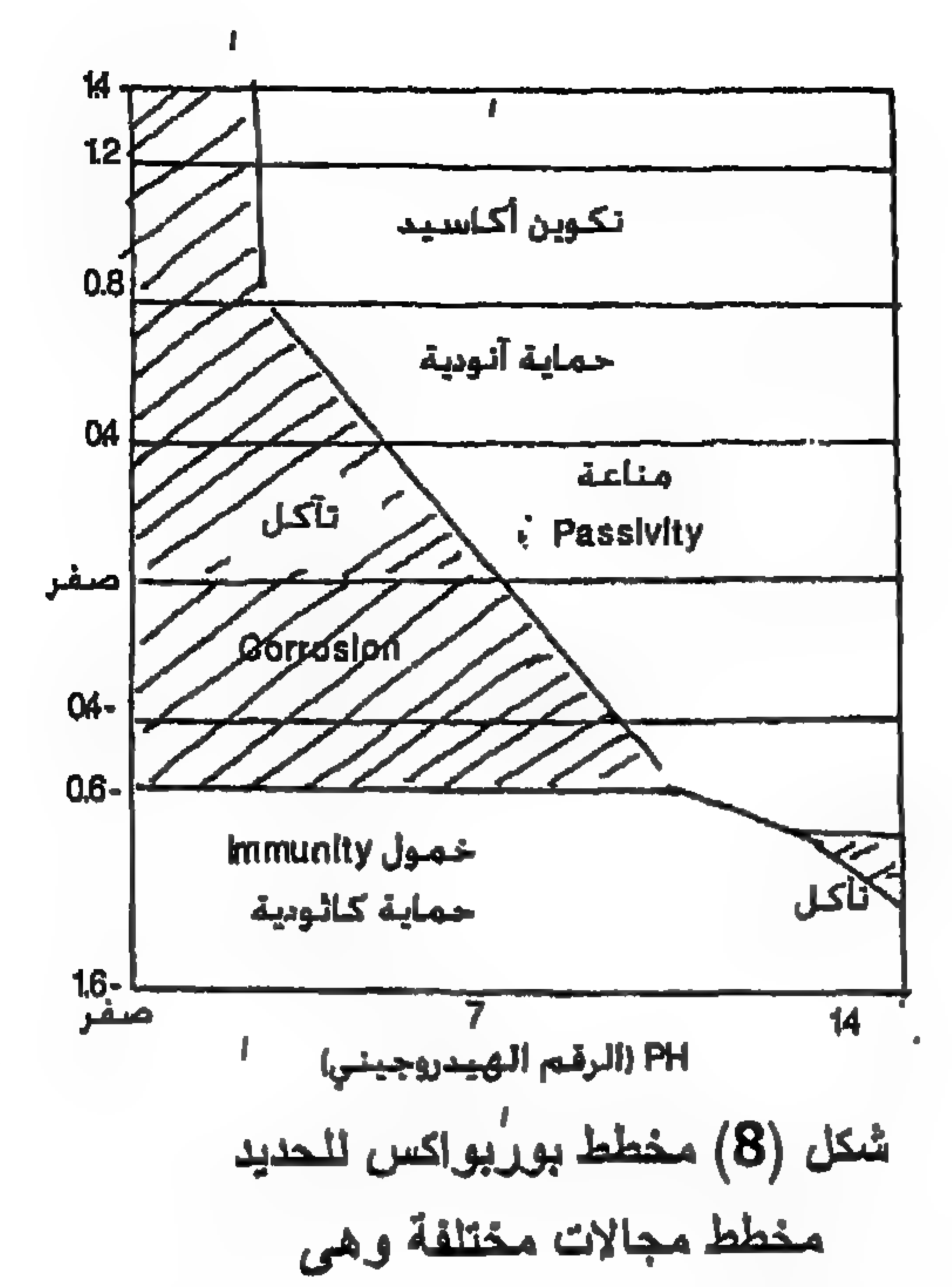
الصدأ للحديد يزداد بشدة عند وصول رطوبة الهواء إلى 60-80% والنقط التـي بها الصدأ تعمل كمركز للتآكل. بالمثل جسيمات الغبار، السناج، الرماد والفحـم فـي وجود الرطوبة يمكن أن تعمل كمراكز للتآكل.

جـ- تأثير الرقم الهيدروجينى (Effect of pH)

تأثير أيون الهيدروجين فى المجال هو عامل آخر مهم فى تفاعلات التآكل كـذلك فى الحد من التآكل. الوسط الحامضى أكثر عدوانية مقارنة بالوسط المتعادل أو القلوى. المعادن الحامضية القلوية ذات أيونات ثنائية الشحنة (Amphateric Elements) مثل Al ، Zn ، Pb تكون أيونات معقدة فى المحاليل القلوية وتذوب فى المحلول. وتآكل الحديد يكون بطيئا فى المياه الخالية من الأكسجين حتى نزول الرقم الهيـدروجينى إلـى أن يكون معدل التآكل أعلا كثيرا فى وجود الأكسجين. وعند رقم هيـدروجينى 4 فـإن التآكل ينشط بأكسدة الحديدوز Fe^{++} إلى الحديديك Fe^{+++} بالأكسجين المذاب ثم الاختزال التالى للحديديك إلى الحديدوز عند الكاثود. فى المحاليل الأقـل حامـضية، أيونـات الأيدروكسيد (OH') الزائدة فى المنطقة تتحد مع Fe^{++} لتكوين $Fe(OH)_2$ والذى يحدث له أكسدة تالية ليكون الصدأ.

كثيرا من المواد تقاوم القلويات رغم أنها تتآكل بسرعة بفعل الأحماض. فى مثـل هذه الحالات، يمكن خفض عدوانيتها بزيادة الـرقم الهيـدروجينى للمحلـول. الـرقم الهيدروجينى يمكن كذلك أن يكون له دور فى مقاومة التآكل بفعل الإجهـاد والتـشقق وكذلك فى مقاومة التآكل الثقبى.

احتمالات التآكل بالنسبة للرقم الهيدروجينى (pH) للمحلول وجهد الأكسدة للمعـدن يمكن توقيعهما على مخطط بمساحة مخطط بوربواكسى. وهو يتعامل مـع الاتـزان الديناميكى الحرارى ويعطى معلومات هامة بالنسبة لحالات الـرقم الهيـدروجينى - الجهد حيث التآكل يمكن أن يكون متوقعا وكيفية خفض التآكل إلى أدناه. فمثلا، يمكـن ملاحظة مخطط بوربواكسى للحديد فى الشكل (8).



شكل (8) مخطط بوربواكس للحديد

مخطط مجالات مختلفة وهى

أ. مجال التآكل: الخطوط المهشرة حيث أملاح الحديد تتآكل.

ب. مجال الحماية الآنودية: حيث تتكون أملاح الحديد ولا تتآكل وتشكل طبقة حماية

ج.. مجال الحماية الكاثودية : حيث حالة الخمول ولا يحدث تكون لأملاح الحديد

وذلك عند – 0.85 فولت

الشكل (8– أ)·يبين بوضوح مناطق التآكل، الخمول (Immunity) ضد التآكل والمناعة وبذلك يوفر فكرة عن طرق الحماية من التآكل.

لشكل (8– ب) يوضح أنه فى حالة الحديد فى الماء المتعادل (pH = 7) مع جهد تآكل (-0.4V) ، المبين بالنقطة X ، يكون التآكل محتملا على أساس الاعتبارات الديناميكية الحرارية والتي ثبت صحتها عمليا (أن الحديد يصدأ فى الماء تحت هذه الظروف). من المخطط يمكن ملاحظة أن الجديد يمكن أن يكون خاملا بالنسبة للتآكل إذا تغير الجهد إلى حوالي (V 0.8 -) هذا يمكن الحصول عليه باستخدام دائرة خارجية كما فى حالة الخماية الكاثودية (Cathodic Protection) والتى سيتم مناقشتها فيما بعد. على الجانب الآخر يمكن خفض معدل التآكل بالتحرك نحو مجال المناعة (Passive Range) ، أى إلى جهود ذات فولت صفر أو أعلا. هذا كذلك يمكن تحقيقه بواسطة دائرة خارجية تسمى الحماية الآنودية (Anodic Protection) والتى ستناقش فيما بعد.

البديل الأخر هو بزيادة الرقم الهيدروجينى (pH) للماء الأصلى المتعادل بإضافة قلوى. ولكن كلا الطريقتين لكل من الحماية الآنودية وزيادة الرقم الهيدروجينى يجب أن يتم تنفيذها تحت الظروف الحذرة والمحكمة ذلك لإنه يمكن أن يحدث تآكل خطير. مخطط بوربواكسى متوفر للعديد من المعادن الأخرى كذلك.

الزنك يتآكل حتى فى المحاليل ضعيفة الحموضة مثل حامض الكربونيك. حتى أن مواد التخمير العضوية فى الوعاء المجلفن يمكن أن يسبب تآكل للزنك من الوعاء المجلفن.

أدنى تآكل للزنك هو عند رقم هيدروجينى 11(pHJI) ولكن فى حالة القلوية الأعلا فإنه يذوب فى المحلول فى شكل مركب معقد. وأدنى معدل تآكل للألومنيوم هو عند رقم هيدروجينى 5.5 (pH 5.5) بينما القصدير يتآكل سريعا عند رقم هيدروجينى أعلا من 8.5 (pH 8.5).

د- طبيعة الآن أيونات والكاتأيونات الموجودة

Nature of Anions And Cations Present

أيونات الكلور الموجودة فى المجال تدمر طبقة الحماية والمناعة وتحدث التآكل لكثير من المعادن والسبائك. على العكس، بعض الآن أيونات مثل السيليكات (Silicates) يمكن أن تكون ناتج تفاعل غير مذاب مثل السيليكاجيل الذى يثبط التآكل.

آثار قليلة (Traces) من النحاس أو من معادن أكثر ندرة (More Noble) تعجل التآكل لمواسير الحديد الحاملة للمياه المعدنية. كثيرا من المعادن بما فيها الحديدية تتآكل أسرع فى أملاح الأمونيا عنه فى أملاح الصوديوم بالتركيزات المتشابهة.

هـ- التوصيل الكهربى للمجال:

توصيل المجال له أهمية كبيرة فى تآكل المنشآت تحت الأرض أو المغمورة ذلك لأن تيار التآكل يتوقف على هذا العامل. التوصيل للطفل والتربة المعدنية أعلا من ذلك للتربة الرملية الجافة. لذلك، فإن التيارات الشاردة من تسربات مصادر الطاقة يمكن أن تدمر المنشأ المعدنى المدفون تحت. التربة ذات التوصيل العالى بدرجة أعلا مقارنة بحالات وجودها فى تربة رملية جافة ذات مقاومة أعلا.

و- تركيز الأكسجين وتكوين خلايا تركيز الأكسجين:

يزداد معدل التآكل مع زيادة الإمداد بالأكسجين. كذلك فإن إزالة استقطاب الهيدروجينى يزداد كذلك تحت هذه الظروف. كذلك، فإن اختلاف التهوية ينشط التآكل

وذلك بتكوين خلايا التركيز. المنطقة حيث يكون فيها تركيز الأكسجين أقل تكون الآنودية (بالنسبة للمنطقة الأكثر تعرضاً للأكسجين)، وتقاسى من التآكل.

التآكل عادة يحدث تحت الجوانات المعدنية (Metal Washers) حيث لا يستطيع الأكسجين الانتشار بسرعة، كذلك فإن خطوط المواسير المدفونة والكوابل المدفونة التى تمر فى نوع معين من التربة إلى نوع آخر يحدث لها تآكل بسبب اختلاف التهوية. خطوط مواسير الرصاص التى تمر خلال الطفل ثم خلال خبث الفرن (Cinders) يمكن أن يحدث لها تآكل ذلك لأن خط المواسير أسفل الخبث يكون أكثر تهوية وهذا يوفر وجود فرق جهد.

تآكل خط المياه والتآكل الفجوى هما كذلك بسبب اختلاف التهوية والذى يؤدى إلى تكوين خلايا تركيز الأكسجين شكل (7).

ز- سرعة التدفق للمجرى:

لتفهم تأثيرات السرعة، يجب أن نتذكر أن التآكل يمكن التحكم فيه بالاستقطاب (أى تبطئ التفاعلات) عند الأنودات والكاثودات. يوجد نوعين رئيسيين من الاستقطاب وهما:

استقطاب التنشيط (Activation Polarization) الناتج من التفاعل الكيميائى البطئ الذى يحدث عند الآنود أو الكاثود أى الانتقال البطئ للإليكترونات.

واستقطاب التركيز (Concentration Polarization) وهو إبطاء التفاعل بسبب الصعوبة فى انتشار المواد إلى أو من الأقطاب بالسرعة الكافية لحدوث التفاعلات. عند التحكم فى انتشار التآكل، فإن السرعة يكون لها تأثير كبير. عندما تكون المعادن التى ليس لها مناعة (Not Passive) تحت التحكم فى الانتشار، فإن الزيادة فى السرعة يقلل من الصعوبة فى الانتشار ويزيد من معدل التآكل ولذلك، فإنه بالنسبة لتآكل المعادن النشطة التى ليست ذات مناعة، فإنه تكون هناك بعض الميزات فى خفض السرعة. بالنسبة للمعادن ذات المناعة، لا يمكن التعميم بدون البيانات المناسبة.

ح- طرق البدء والإيقاف:

كثيرا من مشاكل التآكل تنبع بسبب عدم الانتظام فى ظروف التشغيل أثناء البدء أو التوقف. مشاكل البدء تتعلق بدرجة حرارة التشغيل المرتفعة جدا، تغير تركيز نواتج التآكل، التوزيع الغير مناسب لمثبطات التآكل والإزالة الغير كاملة للأكسجين. المشاكل اللاحقة تتعلق بطرق النظافة الغير مناسبة لإزالة مخلفات العمليات، التى يمكن أن

تكون ضارة بسبب تنشيطها للتآكل الموضعى (مثال، الثقوب فى مواسير الصلب المقاوم المحتوية على الأوساخ والتى تترك للصرف البطئ بدون النظافة الجيدة).

ح- مثبطات التآكل **(Corrosion Inhibitors)**

مثبطات التآكل تؤخر أو توقف تفاعلات التآكل. وهى تكون عضوية أو غير عضوية. والمثبطات الغير عضوية مثل أملاح السيليكات، الكرومات، والبورات (Silicates, Chromates and Borates) .. الخ، وهى تحد من التآكل بتأثيراتها على الآنود. نيتريت الصوديوم القلوى فقط مع مثبطات أخرى مثل الفوسفات (Phosphates) استخدم للحد من تآكل ناقلات البترول (Tankers) وخطوط المواسير. بنزوات الصوديوم استخدمت كمثبط للصلب المطاوع ولمنع التآكل فى نظم التبريد مثل رادياتيرات السيارات. خليط من 0.1 % من $NaNO_2$ و 1.5% من بنزوات الصوديوم استخدم كمثبط فى محاليل منع التجمد (Anti freeze). الجير الحى $Ca(OH)_2$ يعمل كمثبط كاثودى وذلك بترسيب $CaCo_3$ فى الماء المحتوى على العسر المؤقت أو CO_2 المذاب. الجسيمات الغروية من $CaCO_3$ ذات الشحنة الموجبة تنجذب نحو المناطق الكاثودية حيث ترسب هناك، بذلك ينخفض تيار التآكل.

المثبطات العضوية تعمل بآليات مختلفة: فمثلا، المثبطات العضوية الغروية (Colloidal) تكون طبقات حماية على سطح المعدن بالادمصاص. مواد النشاط السطحى (Surfactants) المحتوية على مجموعات قطبية (Polar Group) تساعد على انتشار والالتصاق على السطح حيث تكون طبقة حماية. القلويات العضوية (Organic Bases) مثل الأمينات (Amines)، البيريدين (Pyridine)، الكونيولين (quinoline) ومشتقاتها والتى تحتوى على مجموعات محبه للماء (Hydrophobic Group).

تلك المجموعات الكاتأيونية ذات الشحنة الموجبة تلتصق بالمناطق الكاثودية خلال النيتروجين وتوفر التثبيط. وكفاءة المثبط تعتمد على حجم وعدد مجموعات الألكيل (Alkyl Groups) . فمثلا ($C_5H_{11}NH_2$) أى (Primary Alkyl Amine) وجد أنه أكثر تأثيرا كمثبط عن Primary Ethyl Amine ($C_2H_5NH_2$).

الأمينات (Amines) ذات الوزن الجزيئى العالى المشتقة من القلفونية (Rosin) استخدمت كمثبطات تآكل. المنتج الناتج بواسطة أمين القلفونية (Rosin Amine) ، Pentachlarophenal استخدم فى عمليات الصب لخطوط المواسير تحت الأرض لحمايتها من التآكل بفعل بكتريا التربة. المثبطات العضوية (مثل الأملاح المذابة للقلفونية مثل (Stearate Naphthenate) استخدمت كمثبطات فى العمليات المختلفة

لنظافة المعادن مثل النظافة للمعدن بالحامض (Acid Pickling) ، نظافة الغلايات، المكثفات، المبادلات الحرارية، المعدات الكيميائية، خطوط المواسير .. الخ.

لمنع زيادة التآكل للمعدن حيث تزيل الصدأ وتزيل القشور (Scales) والرواسب (Deposits).

ويجب التأكيد هنا أن المثبطات يجب استخدامها بحذر شديد. حيث الاستخدام الغير صحيح والغير كفؤ للمثبط يمكن أن يعجل التآكل. فمثلا، إضافة الكرومات كمثبط فى وجود استقطاب الهيدروجين يمكن أن يسبب إزالة الاستقطاب بما يزيد من حدة التآكل. بالمثل، عدم كفاءة استخدام المثبط قد لا يوفر طبقة حماية على كل الأنود والمناطق الصغيرة المتروكة معرضة يحدث لها تآكل شديد بما يؤدى إلى إحداث الثقوب.

مثبطات المجال البخارى (VPI-Vapour Phase Inhibitors)

وهذه مثبطات عضوية التى تتبخر وتكون طبقة حماية من المثبط على سطح المعدن. وهذه تستخدم عادة لمقاومة التآكل فى المساحات المقفلة وكذلك أثناء التخزين، التعبئة والشحن ..الخ. مثبطات المجال البخارى تستخدم لحماية خطوط البخار فى وجود CO_2. وهى تستخدم كذلك لحماية أجزاء الحديد والصلب فى وجود الرطوبة والغازات العدوانية مثل SO_2. الأجزاء المعدنية الصغيرة يمكن حمايتها من التآكل الجوى بحفظها فى غلاف مصنوع من الورق المشبع بالمثبط المناسب من مثبطات المجال البخارى.

ولتخزين قطع الغيار لمحركات الطائرات، يتم رش بللورات من VPI على كل اسطوانة خلال ثقب شمعة الإشعال (Sparking Plug) ثم يتم تغليف كل المعدة فى ورق منخفض المسامية مغطى بالبلاستيك محتويا على بعض من VPI. من بين مثبطات المجال البخارى كثيرة الاستخدام (Dicyclohexyl Ammonium Nitrite) ، وكذلك (Cyclohexyl Amine Carbonate). كلا من Dctahexyl Amine ، Hexadecyl Amine، Diocadecyl Amine لا تندرج تحت مثبطات المجال البخارى (VPI) ولكنها توفر أداء الحماية بتكوين طبقات سطحية غير مسامية وغير مبتلة (طاردة للماء) (NonWettable). هذه تستخدم فى مركبات المبرد (الرادياتير) وكذلك تضاف إلى مياه الغلايات. أملاح الأمينات، المورفولين (Morpholine) وبنزوات الصوديوم مفيدة تحديدا فى نقع مواد التعبئة.

3ـ المناعة (Passivity)

يقال أن المعدن فى حالة مناعة فى مجال محيط معين إذا حدث له معدل تآكل منخفض جدا عن ما هو متوقع من ناحية الديناميكا الحرارية أو من مكانة فى التسلسل الكهروكيميائى. المعدن ذو المناعة يمكن أن يتحول إلى معدن نشط بالتغير فى الظروف البيئية المحيطة.

المعادن التى تحدث لها مناعة تشمل الحديد، الكروم، النيكل، التيتانيوم، وسبائك تلك المعادن. المناعة عادة يصاحبها وسط بيئى مؤكسد وتتصف بتكوين طبقات حماية من الأكسيد رقيقة جدا. ولكن، يجب التأكيد على أن المعدن الذى يكتسب المناعة فى بيئة معينة فإنه ليس بالضرورة أن يكون كذلك فى بيئة مختلفة، ذلك لأن المناعة هى نتيجة التفاعل المستمر بين المعدن وبيئته. وعندما يكون المعدن ذو مناعة فإنه يتآكل بمعدل بطئ جدا. لذلك، فإن المناعة توفر طريقة ممتازة للتحكم فى التآكل.

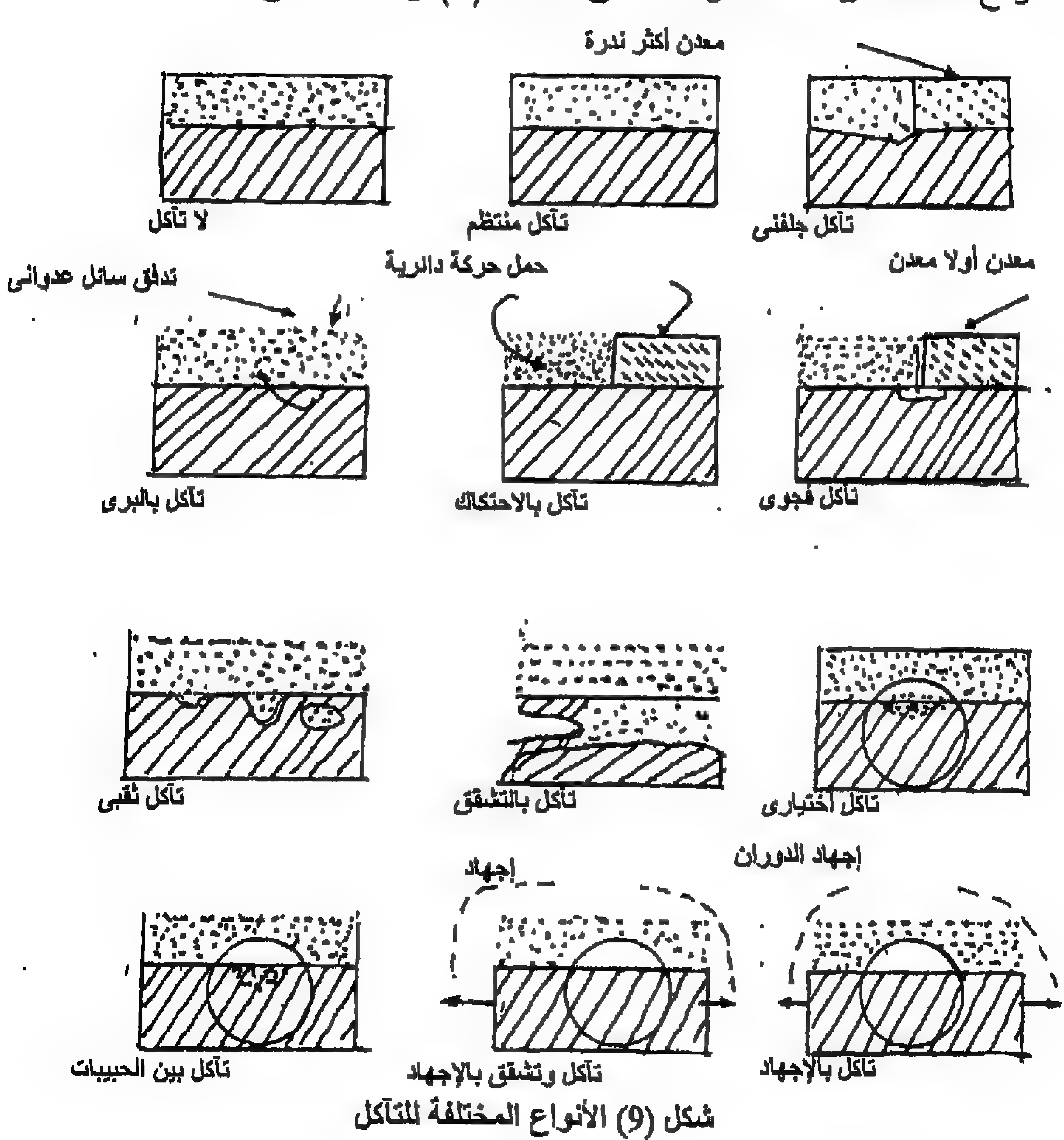
مناعة الحديد فى المحاليل المركزة لحامض النيتريك تم دراستها خلال قرن من الزمان بسبب دورها فى تطوير طرق الحد من التآكل. والمعالجة لتوفير المناعة للصلب المقاوم تشمل غمره فى محلول مؤكسد مثل HNO_3 لمدة حوالى نصف ساعة. الغرض الرئيسى من هذه المعالجة ليس (كما هو مفهوم عادة) تكوين طبقة مناعة، ولكن لنظافة الصلب بإزالة المحتويات السطحية، جسيمات الحديد.. الخ، والتى يمكن أن تعمل كنويات للعدوانية المستقبلية أثناء الخدمة. وحالات طبقة المناعة التى توجد على سطح الصلب عند غمره فى حامض HNO_3 لا تستمر عند الانتقال إلى بيئة أخرى. ومعالجة المناعة تفيد فقط فى وجود ظروف للسطح التى تجعل الصلب أكثر قابلية للمناعة فى الخدمة المستقبلية. فالسطح النظيف للصلب المقاوم يحقق المناعة لنفسه فى الهواء النظيف بصرف النظر عن معالجته لتحقيق المناعة.

الفصل الرابع

أنواع التأكـــــل

Types of Corrosion

أنواع مختلفة من التآكل موضحة فى الشكل (9) وتشمل الآتى:



شكل (9) الأنواع المختلفة للتآكل

1ـ التآكل المنتظم والجلفني: (Uniform And Galvanic Corrosion)

هذا هو أكثر أنواع التآكل حدوثا ويمكن أن يكون جافاً أو رطبا، كما يمكن أن يكون كيماوى أو كهروكيميائى. ويحدث التآكل الجلفنى عند التصاق معدنين مختلفين (أو موصلين بواسطة موصل كهربى) وتعرضهما لمحلول موصل. الفرق فى الجهد الكهربى بين المعدنين يوفر القوة الدافعة لمرور التيار خلال الدائرة أو خلية التآكل حيث يتآكل المعدن الآنودى القريب من الاتصال بين المعدنين (شكل9 – أ). مع زيادة فرق الجهد بين المعدنين، يزداد التآكل الجلفنى، المساحات النسبية للمعادن الكاثودية والأنودية مهمة كذلك. زيادة مساحة المعدن النفيس (Noble) مقارنة بالمعدن النشط يعجل التآكل. وسيتم مناقشة الطرق المختلفة للحماية لاحقا.

2ـ التآكل بالإحتكاك (Erosion Corrosion)

يحدث التآكل بالاحتكاك فى السطح الداخلى للمواسير الحاملة للمياه وذلك عند السرعات العالية للتدفق، وحدوث الاضطراب (Turbulence)، التصادمات وخاصة فى حالة مواد عالقة فى تدفقات المياه. فى هذه الحالة يحدث التآكل بسبب إزالة طبقات الحماية السطحية مثل طبقات الأكسيد التى تكونت بالأكسدة الهوائية أو بالتصاق نواتج التآكل. هذا النوع من التآكل يلاحظ غالبا فى دافعات الطلمبات وفى خطوط المواسير وخاصة فى الكيعان والانحناءات. فيكون التآكل بالبرى والاختكاك فى شكل ثقوب ضحلة.

التآكل الفجوى (Cavitation)، والتآكل بالبلى والاحتكاك (Fretting) هما أشكال خاصة من أشكال التآكل بالبرى.

التآكل الفجوى يكون بسبب تكوين أو تصادم فقاعات البخار عند سطح المعدن والضغط العالى المتكون يمكن أن يشوه (Deform) المعدن أسفله أو تدمير طبقة الحماية على سطح المعدن.

التآكل بالبلى والاحتكاك (Fretting) يحدث أثناء انزلاق المعادن أحدهما فوق الآخر والذى يسبب تدمير ميكانيكى وكذلك زيادة التآكل بسبب استمرار الإزالة الميكانيكية لطبقات الحماية وزيادة حرارة الاحتكاك وكلاهما يعجل أكسدة المعدن. ويمكن خفض التآكل بالبرى والاحتكاك باستخدام معدن قوى والتصميم الذى يتجنب زيادة الاحتكاك مع استخدام مواد التزليج (Lubricants) المناسبة.

3- التآكل الحفرى (Crevice Corrosion):

التآكل الحفرى هو أحد أشكال التآكل الموضعى وعادة يكون نتيجة الأوساخ العالقة، نواتج التآكل، الثقوب والتشققات فى طلاءات التغطية.. الخ. ويمكن ملاحظة هذا عادة قرب الجوانات والورد (Gaskets)، مسامير الرباط، مسامير البرشام، ووصلات التطابق.. الخ. التآكل الحفرى يرجع عادة إلى التغيرات فى الحموضة فى الحفرة أو الجيب، ونقص الأكسجين فى الحفر وتركيز للأيونات. يمكن تجنب هذا التآكل بالتصميم الصحيح مع المحافظة على نظافة الأسطح.

4- التآكل الثقبى (Pitting Corrosion)

التآكل الثقبى هو تآكل محلى ينتج عنه تكوين ثقوب فى سطح المعدن. والتآكل الثقبى يرجع عموما إلى عدم تجانس السطح المعدنى فى بيئة عدوانية، وخاصة محاليل الكلوريد فى وجود عامل إزالة الاستقطاب والتشقق لطبقة الحماية السطحية للمعدن عند بعض الأماكن فى البيئة المناسبة حيث يؤدى إلى تركيز العدوانية عند تلك الأماكن (بسبب المساحة الأنودية الصغيرة مقارنة بالمساحة الكاثودية الكبيرة جدا) مكونا ثقوباً.

المعدن المتجانس ذو السطح الأملس الناعم يقاوم التآكل الثقبى حيث العيوب السطحية والأسطح الخشنة هى التى تساعد على التآكل الثقبى. والطريقة العادية لمقاومة هذا التآكل هى النظافة السطحية مع اختيار المادة المناسبة.

5- التقشر والتآكل الاختيارى:

Exfoliation And Selective Leaching

التقشر إلى التآكل تحت السطحى والذى يبدأ على السطح النظيف وينتشر أسفله، وهو يختلف عن التآكل الثقبى فى أن العدوانية يكون لها شكل التطابق (Laminated) وكل طبقات المادة تتآكل. والتآكل عادة يمكن التعرف عليه من القشور السطحية فى شكل طبقات. هذا النوع من التآكل يعرف بأنه يحدث فى سبائك الألومنيوم ويمكن تجنب حدوثه بالمعالجة الحرارية والتصنيع الجيد لسبيكة الألومنيوم.

التآكل الاختيارى هو إزالة أحد العناصر فى السبيكة. وإزالة الزنك من سبيكة النحاس الأصفر (من النحاس والزنك – Brass) هى المثال الواضح. لذلك هذا النوع من التآكل يسبب المسامية للسبيكة مع الضعف الشديد لخصائصها الميكانيكية. وهذا النوع من التآكل يمكن ملاحظته فى أنابيب المكثف المصنوعة من النحاس الأصفر

(Brass) فى الغلايات البحرية، حيث يستخدم ماء البحر كماء تكثيف. عند إزالة الزنك من السبيكة يبقى النحاس فى الشكل الاسفنجى.

6- التآكل البينى للحبيبات : (Intergranular Corrosion)

عند سباكة المعدن المنصهر (Casting)، فإن التجمد يبدأ عند نويات كثيرة موزعة عشوائيا. كل منها ينمو فى نظام ذرى منتظم لتكوين ما يسمى بالحبيبات (Grains). فتنظيم الذرات والفاصل بين طبقات الذرات يكون متشابها فى كل الحبيبات لمعدن معين. ولكن، بسبب النمو العشوائى للنويات فإن مستويات الذرات فى الحبيبات المتجاورة لا يتطابق. هذه المساحات حيث عدم التطابق بين الحبيبات يسمى حدود الحبيبات. رسم خط بطول واحد بوصة على سطح سبيكة سوف يعبر كثيرا من آلاف حدود الحبيبات (Grain Boundaries).

حدود الحبيبات هى عموما أكثر عرضة للتآكل بسبب فصل عناصر معينة أو تكوين المركبات فى الحدود الفاصلة (بسبب التزاوج الغير ملائم للذرات الموجودة هناك). يحدث التآكل بسبب العدوانية التفضيلية قريبا من حدود الحبيبات أو المناطق الملاصقة لها والتى قد تكون فقدت عنصرا ضروريا لمقاومة التآكل (بسبب ترسيب مركبات معينة عند حدود الحبيبات حيث يترك المحلول الصلب الملاصق لها بدون أحد العناصر الأساسية). وفى حالات التآكل الشديد للفاصل بين الحبيبات فإن الحبيبات التى تأثرت تحدث لها إزاحة بسبب التلف التام لحدودها شكل (9).

وعموما فإن السبائك أكثر عرضة للتآكل البينى للحبيبات. وأثناء اللحام للصلب المقاوم، فإن كربيد الكروم يرسب عند حدود الحبيبات وبذا يحرم المنطقة المجاورة من الكروم، والتى تصبح عندئذ أنودية أكثر من مكونات السبيكة فى مركز الحبيبة وكذلك بالنسبة لكربيد الكروم المرسب. وهذا يجعل المناطق القريبة من حدود الحبيبات أكثر استعدادا (Susceptible) للتآكل. (المناطق ذات المحتوى المنخفض من الكروم لها استعداد أقل لتكون ذات مناعة مقارنة بالجزء الرئيسى للحبيبة. التآكل بين الحبيبات عادة يكون تآكل مجهرى ويتقدم على طول حدود الحبيبة حتى الإزاحة الكلية للحبيبة التى تأثرت. ولذلك فإن هذا يؤدى إلى التلف المفاجئ بدون أى إشارة واضحة لشدة العدوانية. والحساسية للتآكل البينى للحبيبات عادة يكون نتيجة المعالجة الحرارة (كما فى حالة اللحام أو عمليات التخلص من الإجهاد الداخلى) ويمكن علاجه بمعالجة حرارية أخرى أو باستخدام سبيكة مطورة.

7. التشقق بالإجهاد والتآكل: (Stress – Corrosion Cracking)

التأثير المشترك لجهد الشد والتآكل يسبب أحيانا تشقق المعدن أو السبيكة. كثيرا من السبائك عرضة لهذا النوع من التشقق. الإجهادات المسببة للتشقق تنتج من المتبقى من الشغل على البارد والتبريد المفاجئ، اللحام، والمعالجة الحرارية أو بسبب تسليط أحمال أثناء الخدمة. فى مثل هذه الحالات، فإن المعدن تحت الإجهاد يصبح ذو آنودية زائدة حيث يزداد معدل التآكل.

ويمكن الحد من التشقق بفعل الإجهاد والتآكل بالآتى:

1. المعالجة الحرارية المناسبة للتخلص من الإجهادات الداخلية.
2. ضبط المكونات والتخلص من ملوثات معينة لمنع التناقضات فى المكونات بين الحبيبات ومادة حدود الحبيبات.
3. المعالجة الحرارية المناسبة لمنع وقود عدم التجانس السابق ذكره.
4. التخلص من العناصر البيئية ذات التأثير الحرج.
5. اختيار المادة الأكثر مقاومة.

والتآكل بالإجهاد يعتمد على الحالة الميتاليرجية للسبيكة. وهو يتطلب بداية إجهاد شديد الذى دونه لا يحدث تشقق.. تآكل الإجهاد يحدث فقط فى بعض البيئات المعنية لسبيكة معينة. قد تستغرق وقتا طويلا قبل ظهور التشققات ولكن عندئذ تنتشر التشققات بسرعة بما ينتج عنه تلف شديد غير متوقع.

يلاحظ هذا التلف عادة فى الأدوات التى تم تشغيلها بالسحب على البارد للنحاس الأصفر (Brass) مثل أغلفة الخراطيش عند التعرض لبيئة ذات محتوى من الأمونيا وهو يرجع إلى ما يسمى (Season Cracking).

مثل هذا يمكن عدم حدوثه بالتلدين عند درجة حرارة منخفضة لإزالة الإجهادات الداخلية بدون فقد كبير فى الصلابة.

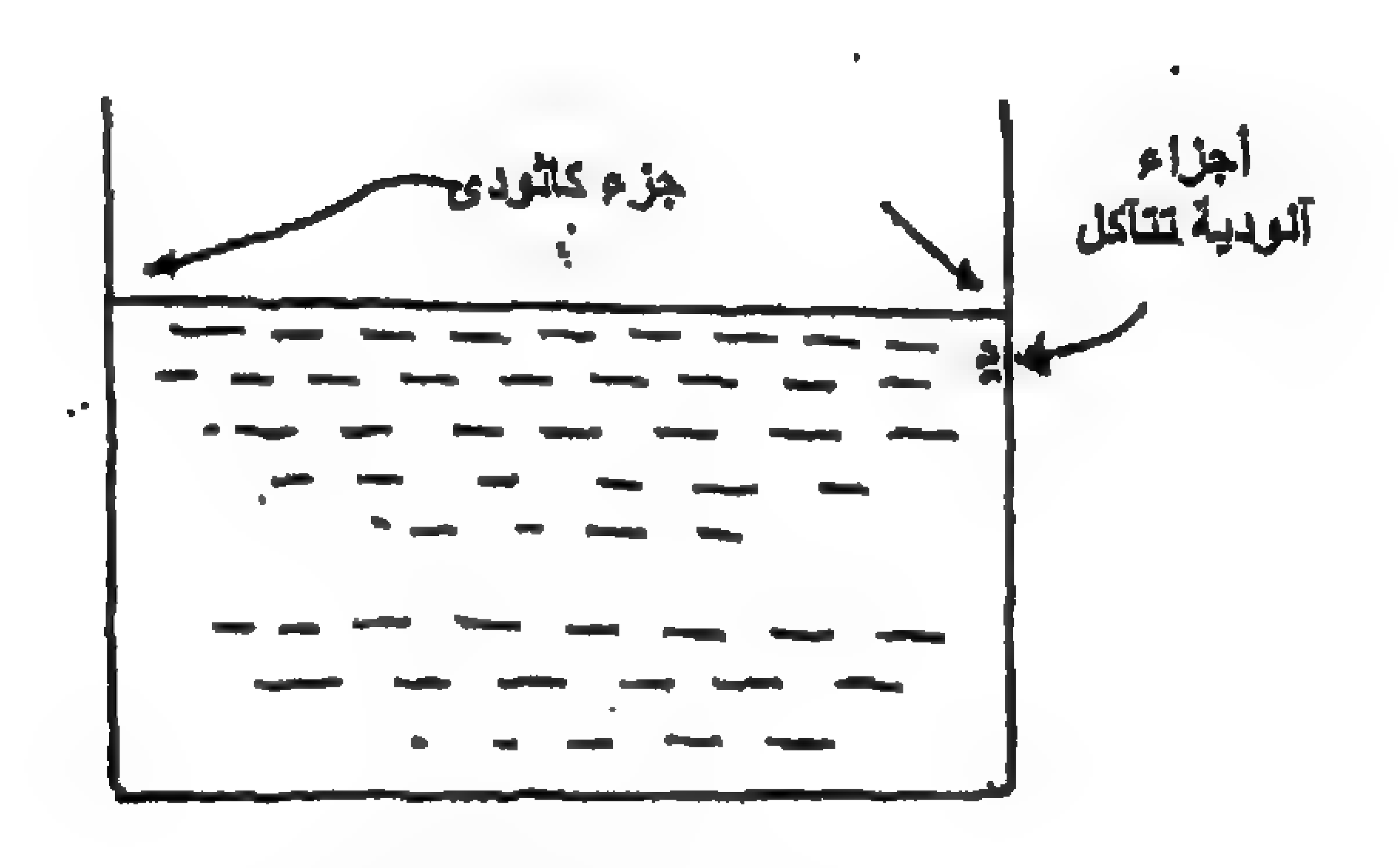
والقصافة القاعدية (Caustic Embrittlement) لألواح الغلاية هى نوع آخر من التآكل بالإجهاد الناتج عن التآكل بين الحبيبات والتلف.

التآكل بالكلال والإجهاد (Corrosion Fatigue) هو نوع خاص من التشقق بالإجهاد والتآكل. فى هذا النوع يكون التلف بسبب تكرار الإجهادات الدورانية (مثل الرج ،

الهز، .. الخ) فى وجود بيئة عدوانية رغم أن الإجهاد أدنى حد الكلال العادى. سبائك الصلب هى عادة أكثر عرضة لهذا النوع من التآكل.

8. تآكل خط المياه: (Water – line Corrosion)

هذا النوع من التآكل يكون ناتجاً عن اختلاف التهوية بما يؤدى إلى تكوين خلايا تركيز الأكسجين. عندما يكون الماء راكدا فى حوض من الصلب لمدة طويلة، فإنه يلاحظ أن التآكل يحدث أسفل خط المياه مباشرة شكل (10). تركيز الأكسجين المذاب عند سطح الماء يكون أكبر من ذلك تحت السطح. هذا ينتج عنه خلية تركيز الأكسجين التى فيها يكون المعدن عند منسوب الماء كاثودى بالنسبة للمعدن أسفل منسوب سطح الماء.



شكل (10) تآكل خط المياه

بسبب ضعف التوصيل الكهربى للماء، فإن الأيونات أسفل منسوب سطح الماء مباشرة تكون متاحة أكثر للتفاعل وبذلك فإن المعدن أسفل خط المياه مباشرة يحدث له تآكل. ودرجة العدوانية قد لا تكون كبيرة فى الظروف العادية ولكن فى بعض الحالات تكون شديدة. إذا كان السائل متحركا ومحتويا على الكلوريدات ومثبطات آنودية مثل الإيدروكسيد، الكربونات، الفوسفات، الكرومات أو السيليكات الغير قادرة على تثبيط تفاعلات التآكل، فإنه يمكن أن يحدث تآكل شديد عند خط المياه. تغيير مكان خط المياه يساعد كذلك على حدة التآكل ذلك لأن الطبقة المسامية لنواتج التآكل تصبح أكثر التصاقا عندما تكون فوق منسوب المياه، ثم عند غمرها ثانيا فإن جزء المعدن تحت الرواسب يستقبل أكسجين أقل كثيرا ويصبح آنودى. تآكل خط المياه هو مشكلة خطيرة للسفن البحرية ذلك لأن العدوانية يتم تعجيلها بسبب النباتات البحرية (الحشف البحرى)

الملتصقة بأجناب السفينة. يمكن مقاومة ذلك باستخدام بويات مقاومة للعفن (Antifouling Paints).

9. تآكل التربة (Soil Corrosion)

الكميات الضخمة من المال الذى استثمر على المنشآت تحت الأرض وخطوط المواسير (للغاز والزيت والمياه) كانت الدافع إلى تكثيف الأبحاث عن مكونات أنواع التربة وخواصها العدوانية. العوامل المختلفة المسببة لعدوانية التربة تشمل:

1. حموضة التربة.
2. المحتوى من الرطوبة.
3. المحتوى من الأملاح المذابة فى الماء أو الرطوبة (Electrolytes).
4. الكائنات الحية الدقيقة الموجودة.
5. المحتوى من المواد العضوية.
6. الخواص الطبيعية للتربة.

فى التربة الغير حامضية، التوصيل (الذى يعتمد على الرطوبة والأملاح المذابة الموجودة) هو العامل الرئيسى الذى يتحكم فى طبيعة التآكل. وفى مثل هذه التربة، يحدث التآكل بسبب تكون زوج من خلايا اختلاف التهوية ويعتمد معدل التآكل أساسا على المقاومة بين المناطق الآنودية والكاثودية ومعدل وصول الأكسجين إلى المنطقة الكاثودية. لذلك فإنه عند مرور كابل أو ماسورة تحت الرصف، فإن الجزء تحت الرصف يكون وصول الأكسجين إليه قليل مقارنة بذلك الواقع تحت التربة الغير مرصوفة. لذلك، فإن الجزء تحت الرصف يكون أنودى ويحدث له التآكل.

فى التربة عالية الحموضة، التآكل الذى يحدث هو من نوع الهيدروجين حيث المناطق الآنودية والكاثودية تكون قريبة جدا من بعضها البعض. وتوصيل التربة ليس ذو أهمية كبيرة فى هذه الحالة.

فى التربة المحتوية على كميات كبيرة من المواد العضوية، فإن تكون المركبات المعدنية المعقدة المذابة وغروية (Peptization) نواتج التآكل قد يعجل عملية التآكل مقارنة بالمتوقع فى التربة الخالية نسبيا من المواد العضوية.

التربة الغنية بالزلط والرمل تكون أكثر مسامية وبالتالى تكون مهواه جيدا وتآكل ماسورة المياه تحت هذه التربة يتوقف غالبا على الرطوبة والمحتوى من الأملاح.

والتربة المثقلة (Logged) بالماء يمكن أن تولد بكتريا لاهوائية والتى يمكن أن توجد حالات من التآكل البيولوجى.

وخطوط المواسير أو الكوابل المدفونة والتى تمر خلال نوع من التربة إلى نوع آخر كما فى حالة الطفلة (أقل تهوية) إلى مخلفات الحريق (أكثر تهوية) يمكن أن تتآكل بسبب اختلاف التهوية. عوامل التآكل الأخرى فى هذه الحالة هى الفرق فى الرقم الهيدروجينى (pH) ووجود كربون غير محروق فى الرماد. الجيوب الهوائية فى التربة، فى حالة وجودها يمكن كذلك أن تسبب تآكل بسبب اختلاف التهوية.

10- التآكل البيولوجى (Microbiological Corrosion)

بعض أنواع البكتريا تفرز بعض التأثير على عملية التآكل فى المجال الملتصق بالمنشأ المعدنى: وإذا كان المنشأ المعدنى معرض كلية إلى المجال حيث تم استنزاف الأكسجين بواسطة البكتريا، عندئذ يمكن أن يقلل التآكل. ولكن، إذا كان المنشأ معرض جزئيا فقط إلى البيئة ذات الأكسجين المستنزف، عندئذ فإن أداء البكتريا يمكن أن يكثف التآكل بسبب اختلاف التهوية.

البكتريا اللاهوائية مثل (Microspira Or Vibrio Desulfuricnas)

تختزل الكبريتات إلى الكبريت الذى يستخدم فى تحضير البروتوبلازم الخاص بها. وأثناء هذه العملية، يفترض أن تلك البكتريا تحول O_2 من الكبريتات إلى الشكل الذى يحدث تأثير إزالة الاستقطاب على تآكل الحديد – عند موت هذه الكائنات الصغيرة، فإن الكبريت ينطلق فى شكل H_2S الذى يحول جزء من نواتج التآكل إلى FeS الذى هو أقل تأثيرا فى إعاقة التآكل عن الأكسيد أو الأيدروكسيد. وهذا النوع من التآكل الموضعى والمركز يحدث للحديد الزهر فى وجود الكبريتات والمواد العضوية فى الظروف اللاهوائية.

ووجود البكتريا المؤكسدة للحديد يرتبط أحيانا بالتآكل الثقبى أو بانسداد الماسورة بسبب تراكم نواتج التآكل. بكتريا الحديد والمنجنيز التى تعيش على مركبات الحديد والمنجنيز فى وجود الأكسجين ترسب تلك المعادن فى شكل أكاسيدها المائية المذابة. وتلك يمكن أن تزيد معدل التآكل بتكوين ازدواج من فرق التهوية.

أحيانا، انسداد المواسير يكون نتيجة نمو الطحالب القادرة على امتصاص الحديد.

بعض أنواع البكتريا التى تكون طبقة تعرف كذلك بأنها تحدث تآكل.

بكتريا (Desul Favibrio And Clastridria) معروف أنها بكتريا عدوانية ومسببة لحدوث التآكل. والبكتريا المكونة لتراكمات العفن (Slime) مثل Flavobacterium ، Mucoids ، Aerobacter ، Pseudomonos تؤدى إلى التآكل فى نظم أبراج التبريد.

11ـ تآكل التيارات الشاردة: (Strag Current Corrosion)

المنشآت المعدنية مثل مواسير المياه، مواسير الغاز والكوابل القريبة من دوائر التيار الثابتة يمكن أن يحدث لها تآكل بسبب وجود التيارات الشاردة من الدائرة الرئيسية، مصدر التيارات الثابتة هو عربات الترام، ماكينات اللحام .. الخ.

وعند اختيار مادة فى غرض معين فإنه يجب الاهتمام بالنسبة لاحتمال التآكل الموضعى وخاصة التآكل النقبى، التشقق بالإجهاد والتآكل.

الفصل الخامس

اختبار وقياس التآكل

Testing And Measurement of Corrosion

قياس التآكل يتم عادة للأغراض الآتية:

1. رصد عملية التآكل التى تحدث فى المصنع.
2. تقييم نوعية كم معين من المادة المستخدم (كما فى حالة تقدير مدى عمل المعالجة الحرارية الصحيحة من عدمه).
3. تقييم تأثيرات المادة والبيئة للاسترشاد فى الاستخدام المستقبلى.
4. دراسة آلية التآكل.
5. اختبارات التآكل التى تنفذ للحصول على هذه الأهداف يمكن تقسيمها إلى المجموعات الثلاث الآتية:
6. اختبارات الخدمة التى فيها يتم محاكاة ظروف الخدمة المتوقعة فى العمل.

وهذه يمكن أن تختلف ما بين اختبارات الكأس حتى وحدة التجارب النصف صناعية (Pilot Plants).

1. اختبارات الخدمة فى مسارات العمل الحقيقية أو البيئة الحقيقية.
2. الاختبارات المعجلة التى فيها مجال الاختبار يمكن أن يكون له علاقة أو ليس له علاقة لظروف الخدمة المشابهة. وهذه تنقسم بالتالى إلى الآتى:

أ. **اختبارات مراقبة الجودة.**

وهذه هى الاختبارات المعجلة التى فيها مجال الاختيار قد لا يكون له علاقة كبيرة لظروف الخدمة المطلوبة ولكن، فى نفس الوقت، تكون قادرة على التعرف السريع على الحالة الميتاليردجيه أو حالة الخدمة التى يمكن أن تكون ضارة تحت ظروف الخدمة الحقيقية.

ب. **اختبارات الفرز والتصنيف: (Screeing Tests)**

هذه تستخدم للسبائك الجديدة أو لإقرار المواد المناسبة لاستخدام معين. وفى مثل هذه الحالات، يتم تصنيف المواد بالاختبار فى عينة تشبه وليست مطابقة لظروف

الخدمة المتوقعة أو المخططة. فمثلا، المواد المستخدمة في مسار العملية شديدة الأكسدة تصنف على أساس الكفاءة في محلول حامض النيتريك. بالمثل المواد المستخدمة في زركشة وزينة السيارات تصنف على أساس اختبارات الرطوبة العالية أو الرش بالملح (Salt-Spray).

ج. محاكاة اختبارات الخدمة المعجلة:

وهذه تستخدم لدراسة آلية التآكل. وفى هذه الاختبارات، يتم تغيير واحد أو أكثر من بين ظروف الخدمة المشابهة (مثل درجة الحرارة) وذلك للحصول فى وقت قصير، على نفس نوع ودرجة التآكل الذى سوف يحدث فى الخدمة الحقيقية.

قياس التآكل يتم عادة بالطرق الآتية:

1- طريقة الفقد فى الوزن

اختبارات الفقد فى الوزن تستخدم عادة لقياس التآكل. فى هذه الطريقة تؤخذ قطعة عينة قياسية أو عينة نظيفة من المعدن يتم قياسها ووزنها وتعرضها لعدوانية التآكل لفترة زمنية معلومة. يتم سحب القطعة، وتنظيسها لإزالة نواتج التآكل ووزنها. معدل التآكل للمعدن (R) يتم عندئذ حسابه من المعادلة

$$R = \frac{KW}{ATD}$$

حيث:

K = ثابت

T = زمن التعرض لأقرب واحد على مائة من السعة.

W = الفقد فى الوزن لأقرب مليجرام

A = المساحة لأقرب سنتيمتر مربع

D = الكثافة جرام / سم^3

يعبر عن النتائج بوحدات كثيرة ومختلفة مثل ملجرام/ ديسيمتر مربع / اليوم أو أوقية / قدم مربع / اليوم و الشهر أو بالبوصات فى العام (IPY) أو بالمليجرام فى العام (MPY) ، مع فرض أن تآكل السطح كان منتظما، فإن هذه الوحدات يمكن تحويلها إلى عمق التآكل أو الاختراق.

2- الاختبار المجهرى:

مقارنة النتائج الرقمية نتيجة الطريقة السابقة يمكن تقويتها بالاختبار المجهرى لعينة الاختبار لمراجعة طبيعة السطح المتآكل، وعدد الثقوب المتكونة وعمقها، ووجود التآكل بين الحبيبات.

3- قياس جهود التآكل:

استعداد التآكل للمادة يمكن تقديره بتزاوج عينة الاختبار مع نصف خلية قياسى وتعيين تيار التآكل.

4- قياس المقاومة الكهربية:

إذا كانت عينة الاختبار فى شكل سلك رقيق أو فى شكل شريط فإن مقاومتها الكهربية تزداد حيث يقلل التآكل مقطعها. لذلك، فإن القياس المستمر أو المتقطع للمقاومة بين طرفى العينة يمكن استخدامه لرصد التآكل. وقياس المقاومة الكهربية ليس لديها ما تفعله مع الكيمياء الكهربية لتفاعل التآكل. وهنا نحن نقيس فقط صفة كلية التى تعتمد على مساحة المقطع للمعدن.

5- مقياس التآكل (Corrosometer)

الأجهزة الكهربية مثل أجهزة قياس التآكل تقيس التغير فى المقاومة لغامود قياسى لأن التآكل يحول المعدن إلى نواتج تآكل. عامود قياسى ثانى مغطى بغطاء عالى المقاومة للتآكل يتم توصيله بتجهيز الكوبرى. ونسبة المقاومة لعينة الاختبار التى تتآكل إلى مقاومة الجزء المقابل لها والذى لا يتآكل مرتبط مباشرة بدرجة التآكل.

فى هذه الطريقة، يمكن قياس معدلات التآكل، بدون إزالة قطعة الاختبار وبدون إرباك العملية. والتغيرات فى التآكل يمكن كشفها مبكرا كإجراء يمكن تنشيطه.

6- الاختبارات الكهروكيميائية:

هذه الاختبارات هى الأكثر استخداما فى المعمل، وخاصة فى دراسات آلية التآكل وللسبائك الجديدة. الأجهزة التجارية متاحة وهى مبنية على الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل. كمية التيار الخارجى المستخدم اللازم لتغيير جهد التآكل لعينة حرة التآكل بالقليل من المليفولتات يتم قياسه. هذا التيار له علاقة بتيار التآكل وبالتالى معدل التآكل للعينة. هذه الأجهزة مفيدة كذلك فى قياسات داخل المصنع.

الباب الثانى 2

الفصل السادس:

التصميم واختيار المادة

الفصل السابع:

الحماية الكاثودية والآنودية

الفصل الثامن:

الحماية بالتغطية والتطبيق

الفصل السادس

الحماية من التآكل – التصميم واختيار المواد

الحماية من التآكل:

التصميم واختيار المادة:

1. اختيار المادة المناسبة هو العامل الرئيسى للحماية من التآكل. اختيار المادة يتم تحديده ليس فقط على أساس تكلفتها وإنشائها ولكن كذلك على أساس خواصها الكيميائية وبيئتها.
2. المعادن الثمينة هى الأكثر مقاومة للتآكل ولكن لا يمكن استخدامها فى الاستخدامات العامة لأغراض اقتصادية. الاختيار الآخر هو باستخدام أنقى معدن متاح. حتى أن كميات صغيرة جدا من الملوثات قد تؤدى إلى التآكل الحاد. فمثلا، كميات صغيرة جدا من الحديد فى المغنسيوم أو الرصاص عند سبك السبائك فى قالب من الزنك يمكن أن يكون شديد الضرر.
3. يمكن تحسين كلا من مقاومة التآكل والقوة لكثير من المعادن بسبكها. ثم تطوير العديد من السبائك ذات المقاومة العالية للتآكل لأغراض معينة وبيئة معينة. مثال:

أ- الصلب المقاوم المحتوى على الكروم ينتج طبقة أكسيد استثنائية ملتصقة والتى تحمى الصلب من التآكل.

ب- السبائك عالية الإجهاد "Nimonic" (سبائك Mo , Cr , Ni) المستخدمة فى تربينات الغاز ذات مقاومة عالية للغازات الساخنة.

ج. سبائك النحاس – النيكل (70% نحاس + 30% نيكل) المحتوية على 2 % Fe تستخدم حاليا على نطاق واسع فى أنابيب المكثفات وكذلك فى صوانى الفقاعات المستخدم فى أبراج التقطير لتكرير البترول.

4. المعالجة الحرارية مثل التلدين (Annealing) تساعد فى خفض الإجهادات الداخلية وتخفض التآكل.
5. فى حالة استخدام معدن نشط، فإنه يجب عزله عن المعادن الأكثر ندرة الكاثودية.

6. إذا كان يلزم التصاق معدنين، فإنه يتم اختيارهما بحيث يكون جهد الأكسدة لهما قريبا من بعضهما ما أمكن ذلك ولا يزيد عن 50 مليفولت. كذلك، مساحة المعدن الأكثر ندرة أو الأقل نشاطا يجب أن يكون أصغر عن تلك للمعدن الأنودى أو النشط. طبقة التغطية فوق كلا المعدنين سوف تقلل فرصة حدوث التآكل. ويجب الحرص نحو التغطية الكاملة للأنود لأن أى خدش أو تشقق على طبقة التغطية للأنود يمكن أن يؤدى إلى تآكل حاد على المساحة المعرضة.

7. يجب التخلص من الرطوبة كلما أمكن ذلك (الأجزاء المعدنية المخزنة فى البلاستيك ذو النفاذية الضعيفة فى وجود السيليكا المنشطة أو الألومنيا جيل يمكن حمايتها لسنين معا). فى حالة وجود الرطوبة أو محلول الإليكتروليت، يجب استخدام المثبطات المناسبة.

8. كل معدن يبدى أدنى تآكل عند رقم هيدروجينى معين. لذلك فإنه يمكن الحد من التآكل بضبط الحموضة أو القلوية للمجال الملاصق، عندما يكون من الصعب التحكم فى الرقم الهيدروجينى، فإنه يمكن خفض التآكل باستخدام طبقة تغطية خاملة أو باستخدام معادن غير نشطة.

9. عند التصاق المعادن الغير متماثلة لا يمكن تجنبه، فإنه يجب حشر العازل المناسب بينهما لتقليل سريان التيار والتآكل عند الأنود.

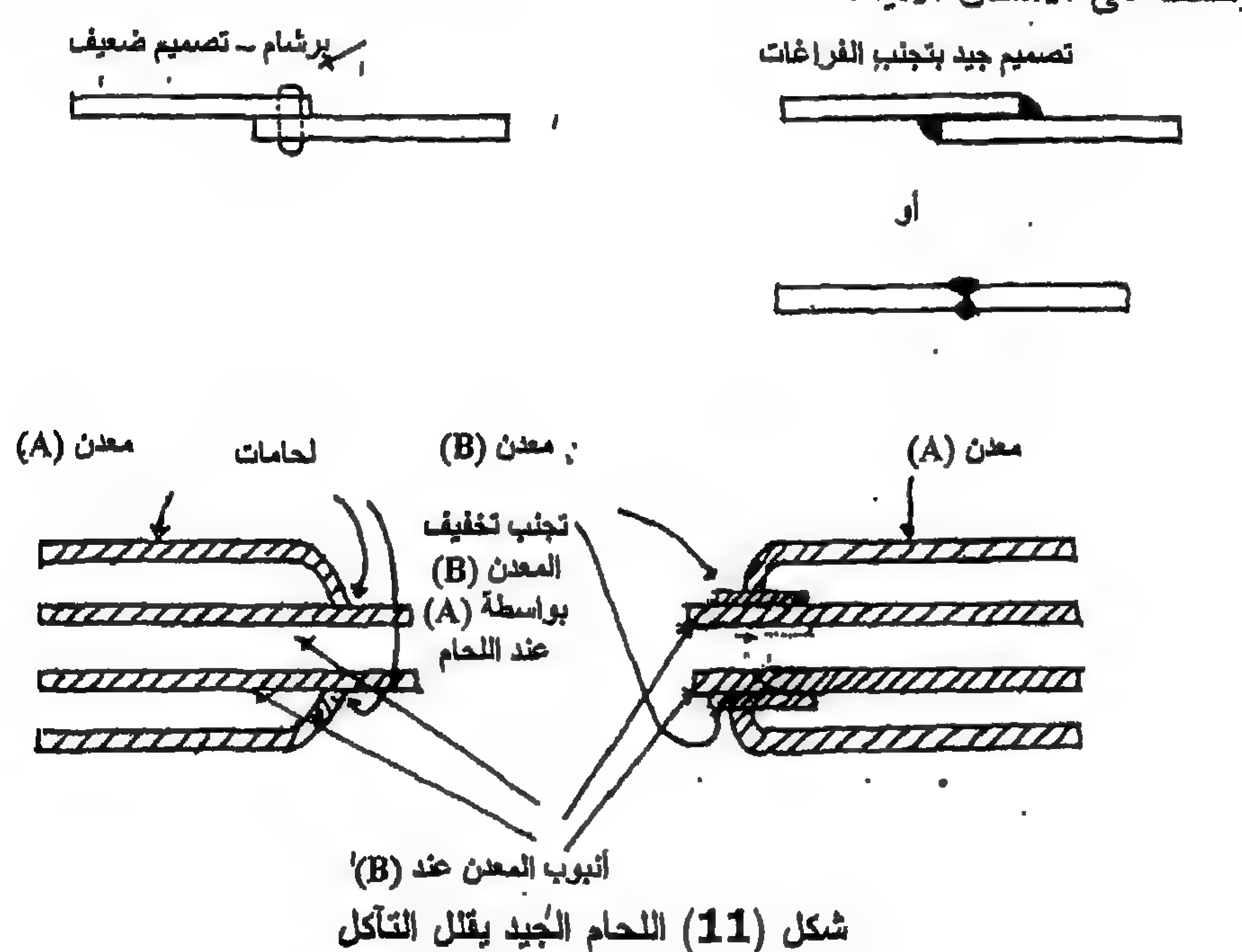
10. التآكل بالارتطام يمكن خفضه بالترشيح الجيد للمواد العالقة من تدفقات السائل وكذلك بمنع حدوث تدفق الاضطراب.

11. عند وجود منشأ مكون من معدنين غير متماثلين، يكون من المفيد استخدام معدن ثالث أكثر نشاطا ملتصقا بهما بحيث أن يتم إنقاذ المنشأ من التآكل على حساب هذا المعدن الثالث.

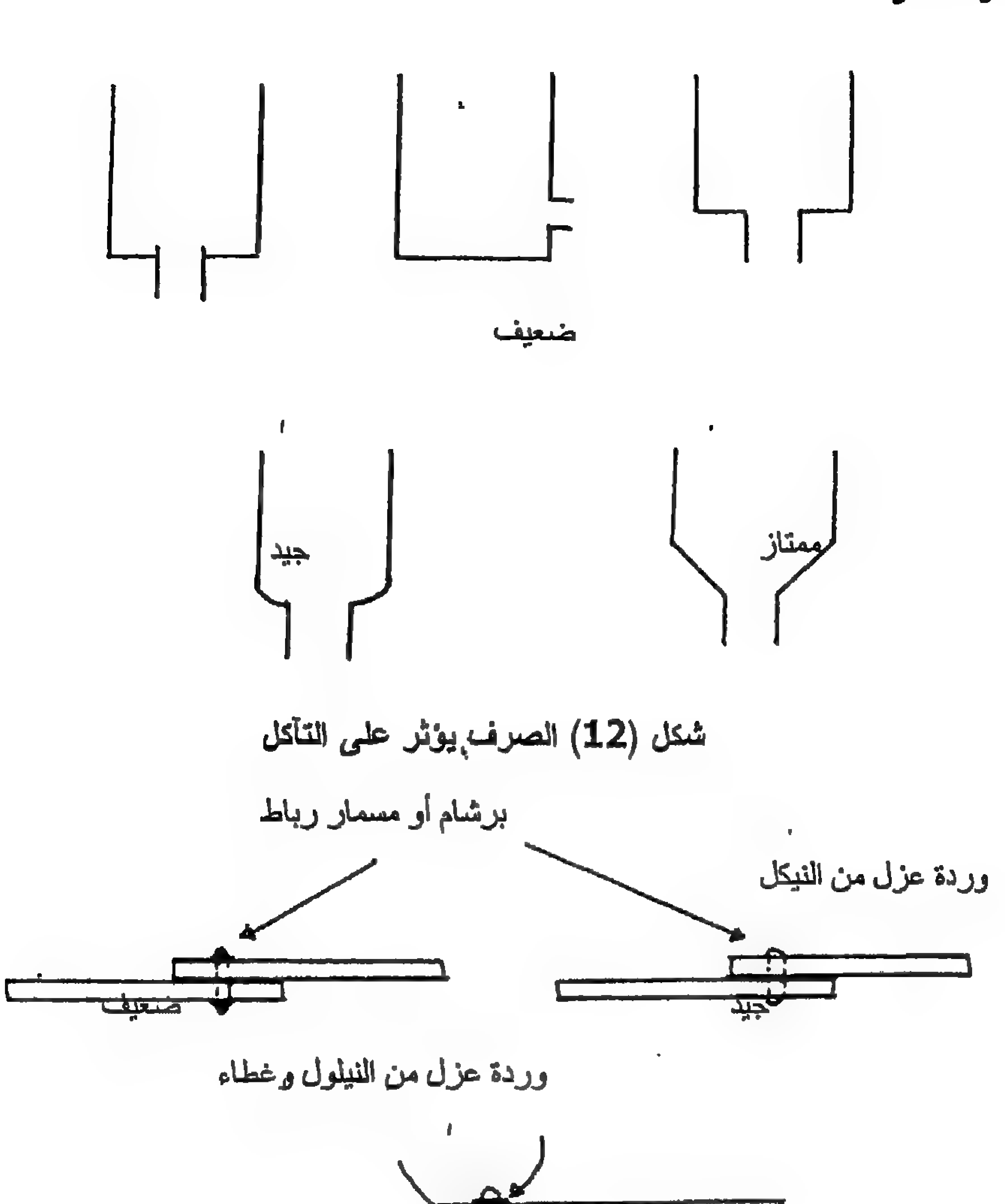
12. يجب تصميم المعدة بحيث يمكن تجنب الإجهادات وكذلك، فإن تصميم المعدة يجب أن يتجنب الإنحناءات الحادة، العوائق، ووصلات التطابق، والتى يمكن أن توجد مساحات راكدة مع الرواسب والقشور التى تساهم فى التآكل وذلك بتكوين خلايا التركيز. الخزانات وخطوط المواسير يجب أن تكون خالية من الإجهادات ومن الفجوات (مثال، التوصيل للأسطح المعدنية بطريقة البرشام الغير صحيحة) التى فيها يمكن أن تكون المياه راكدة ، بما يسبب حدوث التآكل بسبب الاختلاف فى التهوية. كلما أمكن ذلك، يجب تجنب الفجوات والفراغات بين

الأجزاء المتجاورة للمنشأ لتجنب تكوين خلايا التركيز. يتم استبدال مسامير الرباط (Bolts) ومسامير البرشام (Rivets) باللحام المناسب. كلما أمكن يتم استبدال جوانات، ورد العزل المعدنية (washers) بالجوانات أو الورد من البلاستك أو المطاط ذلك لأنها لا تمتص الماء ولا تسبب حدوث تآكل جلفنى. كذلك فإنها تعمل كعوازل. ولا تسبب حدوث تآكل جلفنى. والتصميم الجيد يجب أن يراعى تجنب تراكم الأوساخ.. الخ، ركود المياه ويسمح بالدوران الحر للهواء.

وعلى أساس الخطوط الإرشادية العامة هذه، بعض التصاميم الجيدة والغير جيدة موضحة فى الأشكال الآتية:

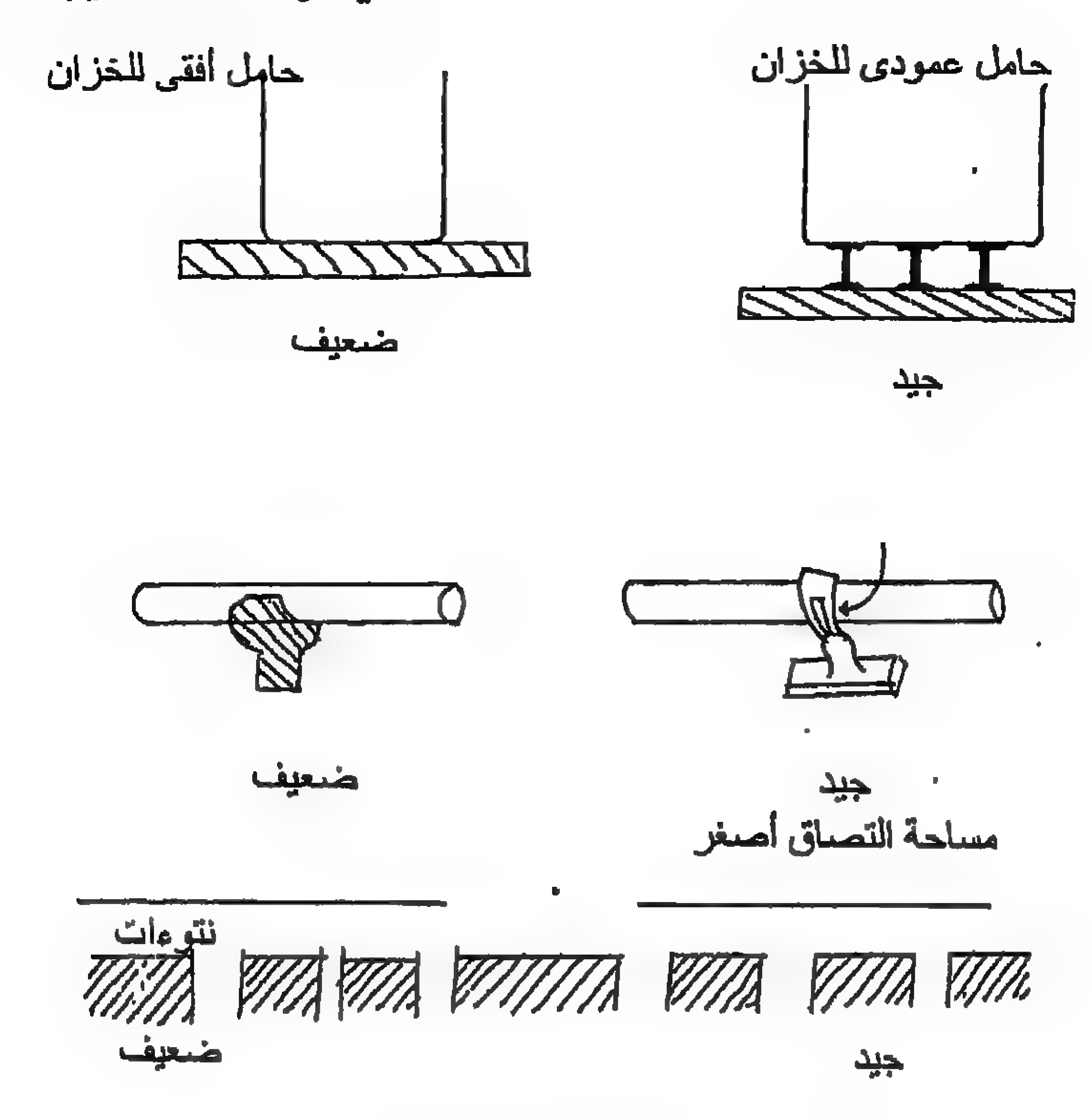


شكل (11) اللحام الجيد يقلل التآكل



شكل (12) الصرف يؤثر على التآكل

شكل (13) العزل يحمى المعدن من التآكل الجلفنى



شكل (14) خفض التآكل الفجوى

ملاحظات هامة:

1- التسلسل الكهروكيميائى (أو جهد الأكسدة والاختزال) ليس متاحا دائما فى توقع التآكل الجلفنى ذلك لأن الظروف فى خلايا التآكل تكون دائما مختلفة كثيرا عن ذلك حيث يتم قياس الجهود القياسية بسبب تداخل عناصر أخرى مثل تأثيرات تبادل كثافات التيار والاستقطاب. لذلك، فإن الاستخدام الغير مميز والغير متجانس لجهود الأقطاب القياسية يمكن أن يكون خطيرا كثيرا من ازدواج المعادن التى ذات فاصل كبير بينها فى التسلسل الجلفنى يمكن ألا تتلف بالتآكل الجلفنى. بالمثل، المواد القريبة نسبيا فى التسلسل الجلفنى يمكن أن يحدث لها تآكل جلفنى شديد إذا كان تبادل كثافات التيار لهما (أى معدلات التفاعل) لأنوداتهم أو تفاعلات الكاثود يكونان مختلفين كثيرا. فمثلا، السبائك ذات الأساس من النحاس وسبائك الصلب المقاوم عادة تستخدم معا فى الاستخدامات البحرية بدون مشاكل. لذلك، من المعقول قياس فروق الجهد بين المعادن والسبائك فى الاستخدام الحقيقى وليس بتقدير تأثيراتها من التسلسل لقوة الدفع الكهربى.

2- كل مشكلة تآكل يتم التعامل معها كحالة خاصة على أساس الخطوط الإرشادية العامة والبيانات التجْريبية الحقيقية.

3- أحد الصعوبات فى بحوث التآكل هو المعدل البطئ الذى تحدث به كثيرا من تفاعلات التآكل. الاختبارات المعملية عادة تتم عملها فى ظروف معجلة والتى قد لا تمثل حقيقة ظروف الخدمة وكذلك التفسيرات يمكن أن تكون صعبة. كذلك حتى فى حالة وجود طريقة كافية لمنع حدوث التآكل، فقد لا يكون استخدامها اقتصادى على مستوى كبير. على أساس العوامل الاقتصادية وفى بعض الحالات قد يكون من المفيد اقتصاديا قبول التآكل واستبدال المعدن المتآكل عند الضرورة.

الفصل السابع

الحماية الكاثودية والأنودية

فى الحالات حيث يكون من غير الممكن أو غير عملى أن يتم تغيير طبيعة المجال العدوانى، فإن الحد من التآكل يمكن تحقيقه بالحماية الكاثودية أو بالحماية الأنودية.

عند سريان تيار كهربى بين المناطق الأنودية والكاثودية وعلى سطح المعدن المتآكل، فإنه كلما زاد التيار كان التآكل عند الأنود أسرع وأكبر. معدل التآكل يمكن التحكم فيه وذلك بإدخال تيار إضافى على المعدن باستخدام دائرة خارجية. إذا استخدم التيار المعارض لإحباط التآكل، فإن هذا يسمى الحماية الكاثودية. إذا تم ضبط جهد المعدن بحيث أن يتم ايقاف التآكل لأن المعدن أصبح نشطا، عندئذ يسمى ذلك الحماية الأنودية. وكلا الطريقتين لهما أهمية عملية فى التحكم فى التآكل ويمكن بحثهما باستخدام مخطط بوربواكس الذى سبق مناقشته تحت تأثير الرقم الهيدروجينى (pH).

الحماية الكاثودية (Cathodic Protection)

مبدأ استخدام الحماية الكاثودية هو جعل سلوك المعدن كما لو كان كاثود. نظرا لأنه سوف لا يكون هناك أى مساحات آنودية على المعدن، فإنه لا يحدث تآكلاً.

استخدمت الحماية الكاثودية حتى قبل تطوير علم الكيمياء الكهربية. فقد استخدم (HumphryDacy) تقنية الحماية الكاثودية على سفن الأسطول البحرى البريطانى. فى عام 1824. مبدأ الحماية الكاثودية يمكن شرحه باعتبار تآكل معدن ما M فى بيئة حامضية. التفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث فى مثل هذا النظام هى إذابة المعدن وصعود غاز الهيدروجين طبقا للمعادلات الآتية:

$$M \rightarrow M^{+n} + ne$$
$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

يمكن تحقيق الحماية الكاثودية بالإمداد بالإليكترونات إلى المنشأ المعدنى المطلوب حمايته. باختبار المعادلتين السابقتين يتضح أن إضافة اليكترونات للمنشأ سوف تعمل على إيقاف إذابة المعدن وتزيد من معدل تصاعد الهيدروجين. إذا اعتبر أن التيار يسرى من (+) إلى (−) كما فى النظرية الكهربية التقليدية، عندئذ المنشأ تتم حمايته إذا

دخل التيار إليه من الاليكتروليت. نقل وحمل التيار هذا تم استخدامه فى تقنية الحماية الكاثودية.

ويوجد نوعين من الحماية الكاثودية

1. باستخدام أنود جلفنى (أنود ضحية). وهى الحماية الجلفنية.
2. باستخدام التغذية بالتيار (وهى الحماية الكاثودية بالتغذية بالتيار) Impressed Current

الحماية الجلفنية (Galvanic Protection)

فى الحماية الجلفنية يتم توصيل معدن أكثر نشاطا مع معدن المنشأ المطلوب حمايته بحيث يكون كل التآكل مركز على المعدن الأكثر نشاطا وبذا يتم انقاذ معدن المنشأ من التآكل. والمعدن الأكثر نشاطا المستخدم يعرف بالأنود الضحية (Sacrified anode). والمعادن المستخدمة عادة كأنودات ضحية هى Al , Zn , Mg وسبائكها. المغنسيوم لديه أقصى جهد سلبى ويمكن أن يوفر أكبر خرج للتيار ولذلك فإنه يستخدم كثيرا فى الإليكتروليت عالى المقاومة مثل التربة. يستخدم الزنك كأنود ضحية فى الإليكتروليت الجيد مثل مياه البحر. تستخدم كذلك أنودات الألومنيوم بنجاح ولكن طبقة الأكسيد التى تتكون على سطح المعدن والأكثر ندرة (More Noble) قد تسبب مشاكل فى بعض الحالات.

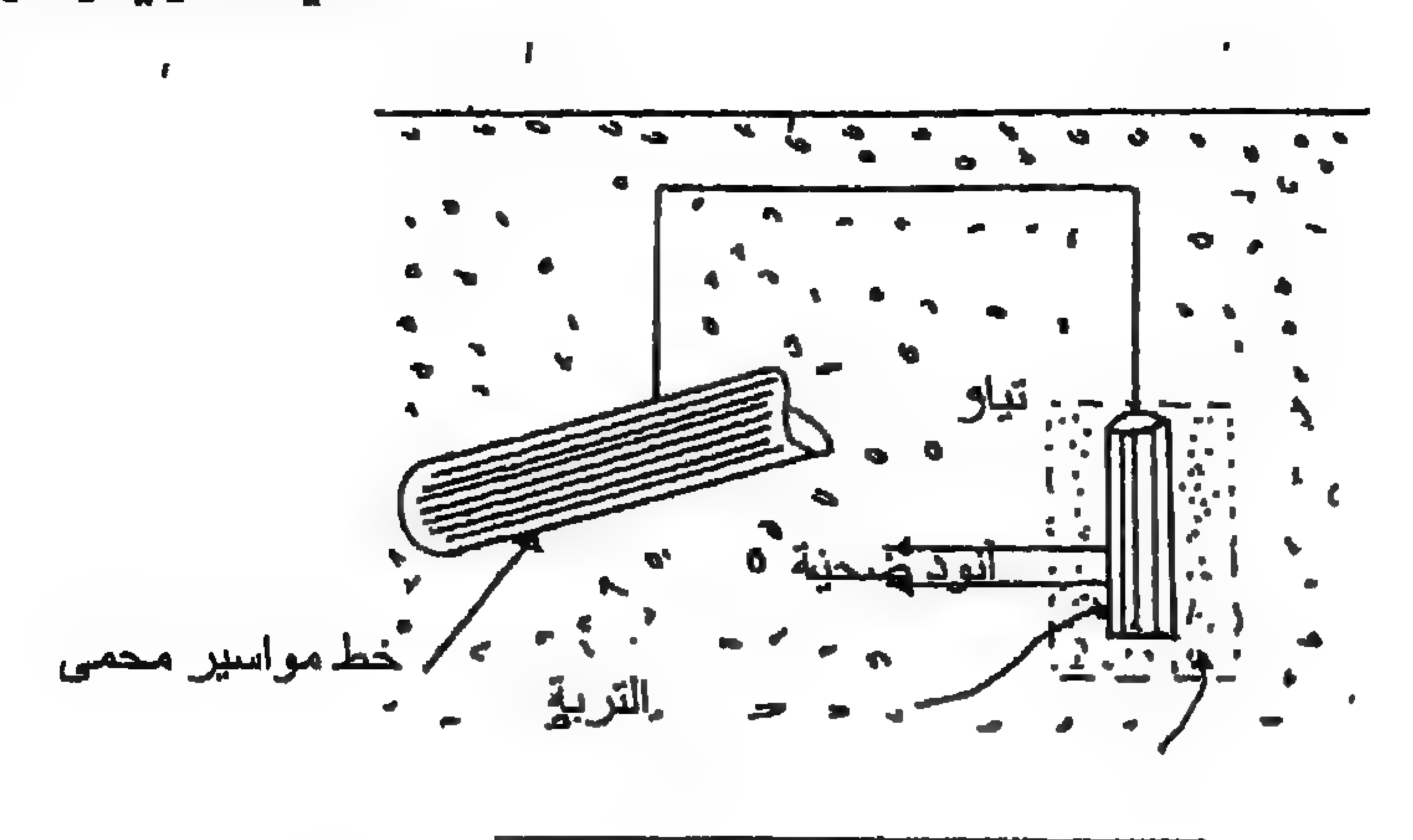
وعند استخدام أنودات ضحية بخلاف تلك الأنودات الأكثر نشاطا فإنه يجب التأكيد على أن فرق الجهد ليس هو الاعتبار الوحيد نحو تعيين التأثير الجلفنى ذلك لأن سلوك الاستقطاب وتبادل كثافات التيار يمكن أن يقوما بدور هام.

الاستخدامات الهامة للحماية الكاثودية تشمل:

أ. حماية خطوط المواسير والكوابل تحت سطح الأرض من التآكل بفعل التربة.

ب. الحماية من التآكل البحرى للكوابل، جسم السفينة، الخوازيق .. الخ. الحماية الكاثودية تستخدم غالبا مع طبقة التغطية لخفض تكاليف التيار. يتم تثبيت قضبان المغنسيوم بمسامير رباط على طول أجناب السفينة قريبا من رافدة الجمة (Bilge keel) لحماية جسم السفينة. قضبان المغنسيوم يتم عزسها فى غلايات المياه المنزلية أو الخزانات لمنع تكوين الصدأ فى المياه.

الحماية الجلفنية لخط مواسير الأرض موضح فى الشكل (15).

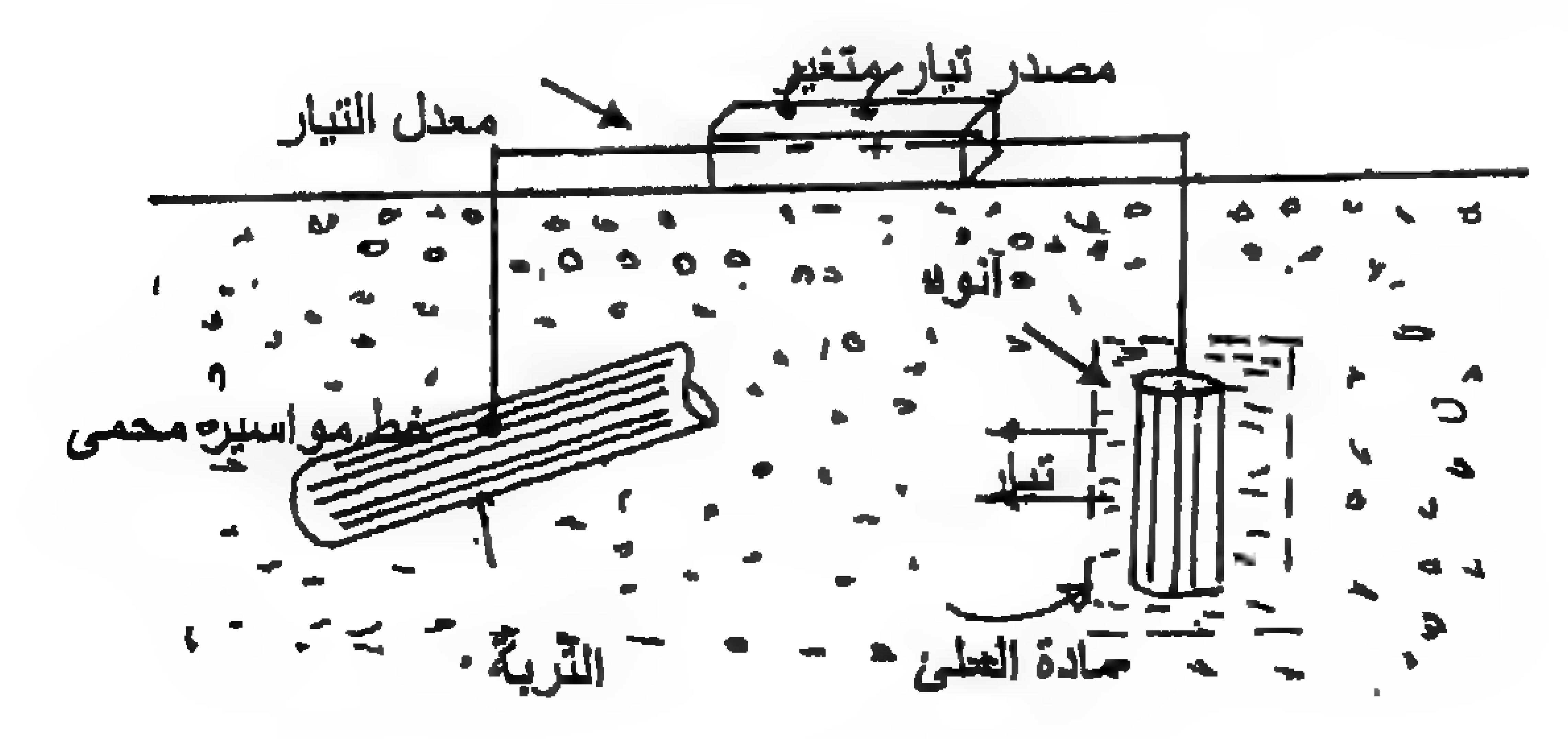


شكل (15) الحماية الجلفنية باستخدام الآنود الضحية

الحماية الجلفنية مفضلة عادة عن تقنية التغذية بالتيار (Impressed current) عندما يكون التيار المطلوب منخفضا وأن مقاومة الاليكتروليت منخفضة نسبيا (أقل من 10000 أو 2 – سم). من الواضح أن طريقة الاختيار حيث لا يوجد مصدر للكهرباء فإن طريقة الحماية الجلفنية تكون مفضلة وخاصة فى حالة الرغبة فى الحماية لمدة قصيرة.

الحماية بالتغذية بالتيار (Impressed current protection)

فى هذه الطريقة يستخدم تيار كهربى لتحويل المعدن المتآكل من الأنود إلى الكاثود. يمكن عمل ذلك بتوفير كمية كافية من التيار الثابت (DC) من مصدر (DC) نحو الأنود (مثل الجرافيت أو الحديد غالى السيليكون) المدفون فى التربة أو مغمور فى مجال التآكل، وموصل للمنشأ المعدنى الذى يتآكل والمطلوب حمايته كما فى الشكل (16).



شكل (16) الحماية الكاثودية بالتغذية بالتيار الثابت

يتم ذلك عادة بتعديل التيار المتغير A-C كما هو موضح فى الشكل وتأكيد المسار الكهربى بين القطب الجديد والمعدن المطلوب حمايته. الآنود يمكن أن يكون من مادة خاملة أو أن يكون قابل للاستهلاك حيث يتم استبداله من آن إلى آخر. مواد الآنود المستخدمة عادة تشمل الجرافيت، الحديد عالى السيليكون، الحديد الخردة، الكربون، الصلب المقاوم، البلاتين. الآنود يتم دفعه فى حفر محاط بمادة تحشية (Back fill) من حبيبات الفحم، أو الجبس لزيادة التوصيل الكهربى بينه وبين التربة المحيطة. ذلك يمكن أن يكون آنود فردى (كما فى حالة الاستخدامات البسيطة) أو آنودات كثيرة (كما فى حالة خطوط المواسير). هذا النوع من الحماية له قيمة خاصة فى حالة المنشآت المدفونة مثل الخزانات وخطوط المواسير، الإنشاءات البحرية الثابتة وأبراج الكهرباء.

نظام التيار التأثيري (التغذية بالتيار) مفيد تحديدا عندما تكون متطلبات التيار مرتفعة ومقاومة الإليكتروليت عالية. ولكن، يلزم توفير مصدر رخيص للطاقة الكهربية. وهذا النظام مناسب للإنشاءات الضخمة وكذلك فى حالة العمل لمدة طويلة. ويمكن التحكم الآلى فى هذا النظام والذى يقلل من تكاليف الصيانة وتكاليف التشغيل.

المشاكل والحدود نحو استخدام الحماية الكاثودية:

1. نظام الحماية الكاثودية الذى يحقق الحماية الكافية لخط المواسير يمكن أن يزيد من التآكل لخط مواسير مجاور أو لمنشأ معدنى مجاور بسبب التيارات الشاردة. هذا يمكن أن يؤدى إلى مشاكل فنية وقانونية غير متوقعة.
2. التكاليف الرأسمالية وتكاليف الصيانة.
3. التفاعلات الكيميائية التى تحدث على سطح المنشأ المحمى (الذى هو الكاثود فى المنشأ) يمكن أن تسبب مشاكل. إذا أنتج التفاعل الكاثودى الهيدروجينى، فإنه يمكن أن يكون له تأثير مدمر (كما فى حالة التشقق) على المعدن نفسه. إذا كان المعدن مغطى فإن طبقة الغطاء يمكن أن تدمر.
4. يجب الحرص نحو عدم الحماية الزائدة للمنشأ، حيث يجب تجنب استخدام الجهود الأعلا عن جهد الدائرة المفتوحة أو استخدام آنودات ضحية ذات النشاط العالى مقارنة بالمعدن المطلوب حمايته. بخلاف ذلك فإن المشاكل المصاحبة بالتفاعل الكاثودى مثل تصاعد H_2 أو تكوين وتراكم أيونات (OH^-) سوف تزداد.
5. يجب مراعاه احتمال بتأثيرات تآكل التربه والتآكل البيولوجى للمنشآت تحت الأرض بالرغم من تلك المشاكل والحدود ، فقد استخدمت الحماية الكاثوديه بنجاح عند أخذ.

الاحتياطات المناسبة:

الحماية الآنوديه (Andodic protection)

الحماية الانوديه هى شكل آخر من اشكال الحماية من التآكل الهامه حيث فيها يتم توفير المناعة للمعدن (passivated) باستخدام التيار الذى يجعله آنودى اكثر هذه التقنيه قابله للتطبيق فقط للمعادن والسبائك التى تشكل سلوك نشاط – مناعة (من خلال مخطط بوربواكس شكل (8)

لقد استخدمت الحمايه الآنوديه غالبا فى حالة الصلب والصلب المقاوم وإلى حد ما فى حالة Fe, Ti, Al, Cr . كما فى حالة الحماية الكاثودية فإن هذه الطريقة يمكن تنفيذها فى حالة وجود العدوانيه من الاليكتروليت. كما تم ذكره سابقا ، الحمايه الأنوديه مبنيه على تكوين طبقة حماية على سطح المعدت بالاستخدام الخارجى لتيارات أنوديه مع اعتبار المعادلتين

$$M \rightarrow M^{+n} + ne$$
$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

ويبدو أن استخدام الحماية الانودية للمنشأ المعدنى سوف يعمل على زيادة معدل الاذابه للمعدن وخفض معدل تصاعد الهيدروجين هنا طبيعى لا يحدث لتلك المعادن مثل الحديد ، النيكل ، الكروم ، التيتاينوم وسبائكها وهى المعادن ذات الانتقال النشط – غير النشط (Active – Passive). فى حالة التحكم الحذر فى استخدام التيار الانودى لتلك المواد فانه يتم تحويلها إلى حالة المناعة (passivated) ومعدل الإذابة للمعدن ينخفض. لحماية المنشأ آنودياً فإنه تستخدم تجهيزه تسمى تجهيزة تثبيت الجهد أو الفولت (potentiostat). وهى تجهيزه اليكترونية التى تحافظ على إستمرار المعدة عند جهد ثابت بالنسبة لقطب قياسي. تجهيزه تثبيت الجهد عادة لها ثلاثة أطراف، أحدهما متصل بالمنشأ أو الخزان المطلوب حمايته، والآخر متصل بكاثود إضافى (من البلاتين أو القطب المغطى بالبلاتين) والثالث متصل بقطب قياسى (مثل قطب كالوميل – calomel Electrode). فى الاستخدام الحقيقى جهاز تثبيت التيار يحافظ على ثبات الجهد بين الخزان (أو المنشأ المعدنى) والقطب القياسى يتم تعيين أفضل تيار للحماية بالقياسات الكهروكيميائيه. الحماية الانوديه يمكن أن تقلل من معدل التأكل كثيراً.

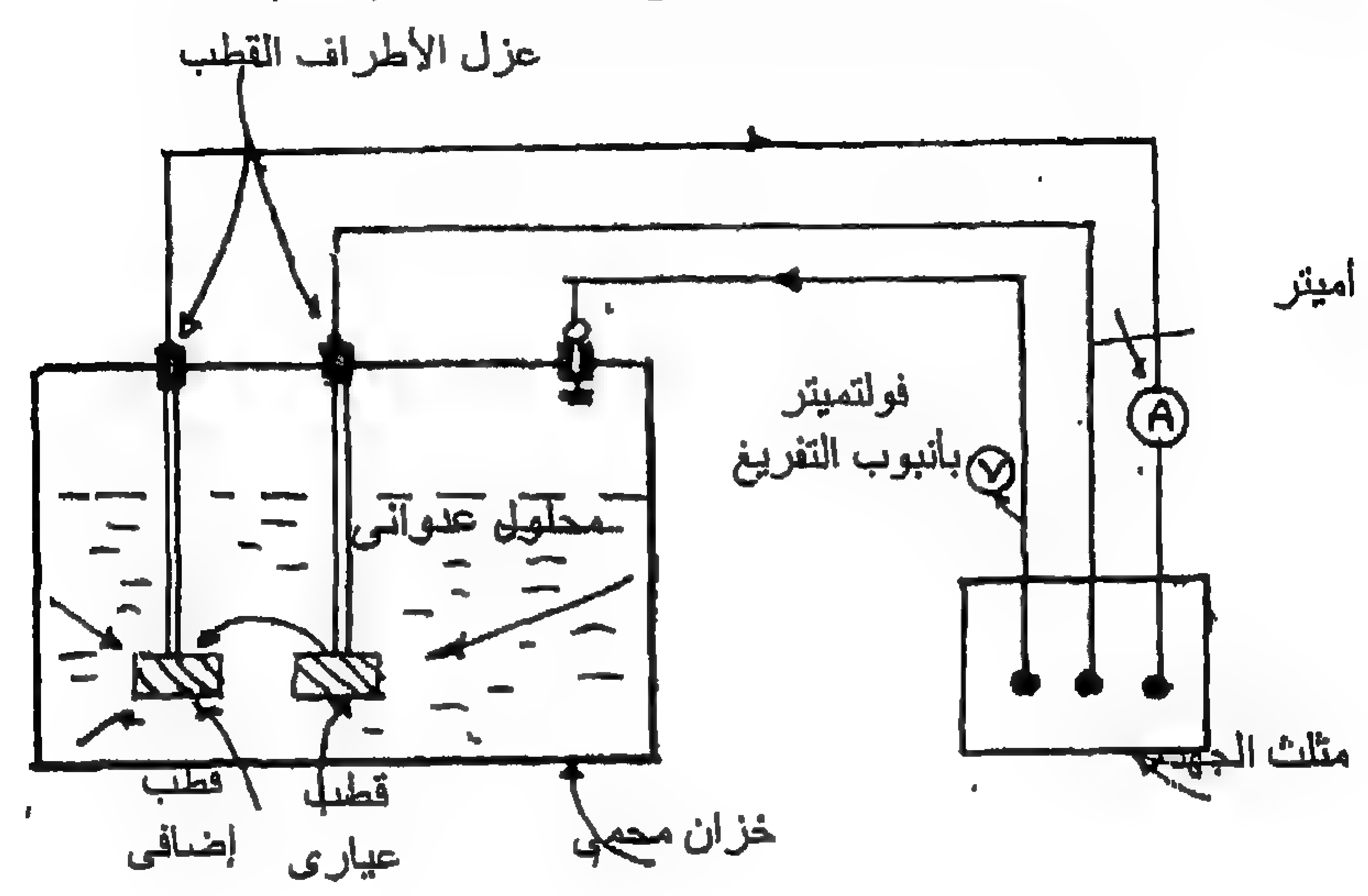
المعايير الهامة فى الحماية الانودية هى :

(أ) مجال الجهد.أعلا من كون المعدن ذو مناعة يجب ان يكون.أوسع. مجال 50 مليفولت يكون كافيا للاستخدام التجارى.

(ب) كثافة التيار المطلوبة لبدء الحماية يجب أن تكون منخفضة ما أمكن ذلك .

(جـ) كلما كان تيار المناعة المطلوب منخفضا لاستمرار الحماية كلما قلت تكاليف التشغيل.

نظام الحماية الأنوديه للخزانات موضح فى الشكل (17)



شكل (17) نظام الحماية الآنودية للخزان

مادة الكاثود المستخدمة يجب أن يتم اختيارها بحيث الا تقاسى كثيرا من التأكل فى الوسط البيئى. المعادن المغطاه بطبقة من البلاتين أو بعض السبائك المقاومه للتآكل هى المستخدمه عادة. نظام الحماية الانودية له قوة انتشار كبيرة ولذلك فان المنشأت المعقده يمكن حمايتها مع الوضع المناسب للكاثود. العيب الرئيسى للحماية الانوديه هو التيار العالى المطلوب لاحداث المناعة. وكذلك ، القدرة على استمرار الجهد المطلوب بدقه يكون ذو أهمية فى الحماية الانودية. المميزات والحدود للحماية الانودية موجزة كالاتى:

الحماية الأنودية:

المميزات	الحدود
1-تكاليف تشغيل منخفضة 2-القابلية للاستخدام فى كثير من المجالات العدوائية 3-القدرة على حماية المنشآت المعقدة 4- يحتاج الى أقطاب إضافية قليلة 5- جدوى العملية يمكن تقديرها مسبقا بالتجارب المعمليه. 6- تيار الحماية يعطى بيان عن معدل التآكل	1- مناسب فقط للمعادن التى تبين حالات النشاط - المناعة 2-تكاليف الانشاء العالية تحتاج الى جهاز تثبيت الفولت، قطب قياسى وقطب إضافى 3- يلزم تيار عالى للبدء 4- فى حالة فقد السيطرة على النظام، فإنه يمكن حدوث معدل عالى للتآكل

الحماية الكاثودية والحماية الأنوديه – مقارنة

الحماية الكاثوديه	الحماية الانوديه
1. قابله للاستخدام مع كل المعادن 2. تستخدم حيث لا يوجد مصدر للطاقة الكهربيه وذلك باستخدام الانودات الضحيه 3. تكاليف انشاء منخفضه 4. طريقة قياسيه – ومؤسسة جيدا	1- قابله للاستخدام لتلك المعادن التى لها سلوك نشاط – مناعة 2- يمكن التعامل مع مجالات شديدة العدوانيه 3- تكاليف التشغيل منخفضه وان كانت تكاليف الانشاء عاليه 4- قوة انتشار أفضل لذلك يكون المطلوب اعداد اقل من الاقطاب 5- يمكن التقدير لجدوى الحماية الانودية فى المعمل كما ان التصميم أسهل.

الفصل الثامن

التغطية للحماية

Protective Coatings

طريقة التغطية بطبقة حماية لسطح المعدن من الطرق الهامة للحماية من التآكل. وطبقات الحماية هذه يمكن أن تكون معدنية ، غير معدنية – غير عضوية، أو من مواد عضويه. لاستخدام أى نوع من طبقات التغطية يكون من المهم الإعداد الجيد لسطح المعدن وهذا عادة يتم فى ثلاث مراحل.

1) إزالة الشحوم وأى ملوثات سطحية.

2) إزالة قشور الصدأ والأكاسيد ونواتج التآكل

3) المعالجة بالخدش بالحامض (Etching) للمساعدة في الالتصاق الجيد أو التلميع أو الصقل والذى يساعد في تحسين مظهر التغطية المستخدمة.

الزيوت والشحوم يمكن ازالتها بالنظافة بمذيب عضوى مثل تراى كلوروايثيلين ، تولوين ، اكزايلين ، رابع كلوريد الكربون (CCL4) والأسيتون. الزيوت الدهنية يمكن إزالتها بالتصبين باستخدام قلوى قوى بينما الزيوت المعدنية يمكن إزالتها بالاستحلاب باستخدام الصابون والمنظفات الصناعية. والغمر فى محلول قلوى ساخن هو طريقة النظافة المستخدمة عادة فى كثير من الحالات يتم معاملة المعدن المطلوب نظافته ليكون كاثودى فى حوض محلول قلوى تحت تأثير تيار بكثافة أمبير/سم^2. التصاعد السريع للحرارة يساعد فى ازالة القشور السطحية بالإضافة إلى تعجيل عملية إزالة الشحوم المكونات المختلفة للمنظفات القلوية تشمل (NaOH) ، Na_2CO3، فوسفات الصوديوم ، سيليكات الصوديوم ،البوراكس .... الخ.

عادة يتم ازالة الصدأ ونواتج التآكل وقشور الأكاسيد بالحك اى باستخدام الفرشة السلك ، الترميل ، الترميل باستخدام حبيبات الصلب ، أو بالمعالجة بالحامض (pickling). الأجزاء من الحديد والصلب يتم غمرها فى حوض المعالجة بالحامض المحتوى على حامض كبريتيك بتركيز 5% عند 75°م لإزالة قشور الناتجة عن ورشة التشغيل. أجزاء الحديد والصلب التى يلزم طلائها يتم غمرها فى حامض الفوسفوريك

أو حامض الكبريتيك يليه الغمر فى 2 – 10% حامض فوسفوريك. الأدوات من النحاس الأصفر والبرونز يتم معالجتها بالحامض وذلك بالغمر فى خليط من HCL , H_2SO_4 المضاف إليه قليل من HNO_3 . مثبطات المعالجة بالحامض تستخدم أحيانا لخفض العدوانية على المعدن فى حالة المشبوكات الرمليه فإنه يستخدم أحياناً الغمر الأولى فى HF. التنميش الأخير أو الحك لسطح المعدن يساعد فى تحسين الالتصاق وكذلك مظهر طبقة التغطية.

التغطية المعدنية (METALLIC COATINGS)

التغطية المعدنية تستخدم غالبا على الحديد والصلب ذلك لأنهما من المعادن المستخدمة بكثرة فى الإنشاءات وكذلك الأكثر تعرضا للتآكل. التغطية المعدنية المستخدمة عادة فى Zn, Sn , Ni , Cu , Cr , Al والرصاص عادة تتم التغطية المعدنية بالطرق الأتية:

1- الغمر على الساخن (HOT DIPPING)

فى هذه العملية. المعدن المطلوب تغطيته يتم غمره فى حمام المعدن المصهور المستخدم فى التغطية لفترة زمنية كافيه ثم يزال مع الطبقة الملتصقة. هذه الطريقة تستخدم على نطاق واسع للتغطية السطحية المعدنية بالمعادن ذات درجة حرارة الانصهار المنخفضة مثل الزنك القصدير الرصاص سبيكة التريتوبليت (Pb-Sn). التغطية بالزنك تسمى الجلفنة والتغطية بالقصدير تسمى (Tinning).

2- الطلاء الكهربى (Electroplating)

فى هذه الطريقة يتم عمل معدن الأساس النظيف كاثود فى حمام من مكونات مناسبة مع مكونات أخرى محلول المركب للمعدن المطلوب ترسيبه. طبيعة الترسيب تتوقف على كثافة التيار. مكونات الحمام ، درجة الحرار ووجود إضافات أخرى. فى كثير من الحالات آنودات المعدن المطلوب ترسيبه يتم استخدامها ويتم ضبط الظروف بحيث يكون معدل إذابة الآنود هو نفسه مثل معدل ترسيب المعدن على الكاثود.

ولكن الآنودات الغير مذابة (مثل سبائك Pb أو Pb – Sb) تستخدم فى ترسيب الكروم ومكونات الحمام تظل بإضافة حامض كروميك باستمرار من آن إلى آخر. هذه هى طريقة مهمة لعمل طبقات الحماية من النحاس، الزنك والقصدير، النيكل، الكروم، الكادميوم، الرصاص، الفضة، الذهب، وسبائك مختلفة ذات مكونات محكمة مثل البرونز، النحاس الأصفر (Brass) ، Coronite (سبيكة Zn – Ni).

3- رش المعدن (Metal Spraying)

فى هذه الطريقة ، يتم رش المعدن المنصهر على معدن الأساس النظيف بمساعدة مسدس رش الذى يمكن تعليقه فى اليد لتوجيه رشاش المعدن طبقا للمطلوب فى كثير من الحالات يتم تغذية المعدن خلال برميل مركزى فى شكل سلك.

خليط من الغازات (مثل غاز الهيدروجين أو الأوكسى اسيتيلين) المار خلال أنبوب حول برميل السلك يحترق عند الفتحة لإذابة السلك عند خروجه إلى الخارج. ويسمح بالهواء المضغوط خلال ماسورة خارجية محيطة بمدخل الغاز الذى يرزز المعدن المنصهر ويدفعه نحو السطح المطلوب تغطيته. فى نوع آخر للمسدس، يتم الإمداد بالمعدن فى شكل مسحوق أو فى الشكل المنصهر، والذى يتحول إلى سحاب من نقاط بواسطة نافخ (Blower) ويمتص على سطح معدن الأساس.

مميزات الطريقة تشمل:

1- يمكن تغطية سطح معدن الأساس الذى تم إعداده فى مكانه.

2- يمكن تغطية السطح فى أى نقطة مطلوبة.

3- يمكن التحكم فى سمك طبقة التغطية.

4- يمكن الحصول على تغطية متجانسة.

ولكن التغطية بالرش هى عموما أكثر مسامية، وأقل التصاقا وأكثر صلابة مقارنة بطبقات التغطية المطبقة بطرق أخرى. النظافة الجيدة وخشونة سطح معدن الأساس يحسن من الالتصاق. هذه الطريقة تستخدم على نطاق واسع فى التغطية بمعادن Cu ، Pb ، Ni ، Sn ، Al ، Zn النحاس الأصفر ومعدن المونيل (Monel Metal) ..الخ.

التغطية ، التغليف، التصفيح بالمعدن: (Metal Cladding)

كثير من العمليات لتغليف معدن الأساس بمعدن أو بسبيكة أخرى تم تطويرها حديثا لمقاومة التآكل والبرى. فى أحد الطرق يتم السبك فى قالب صب مزدوج حيث معدن التغطية على الخارج يلى ذلك درفلة القالب فى شكل لوح، أو قضيب أو يسحب فى شكل سلك. ألواح الصلب المغلفة بالصلب المقاوم، أدوات الصلب المغطاة بالنحاس وتغطية رقائق الرصاص بالقصدير يتم تحضيرها بهذه الطريقة . وهناك طرق أخرى للتغليف بالمعدن تشمل:

1. استخدام لوحين المعدن من المادتين معا.
2. استخدام لوح التغليف بلحام النقطة أو بلحام المقاومة.
3. صهر مادة التغليف فوق سطح معدن الأساس.

5- سمنته أو تمليط أو كربنة (Cementation)

فى هذه الطريقة يتم تعبئة أدوات معدن الأساس فى مسحوق معدن التغطية، أو خليط من مسحوق المعدن ومادة ملء، ثم يتم التسخين إلى درجة حرارة أقل مباشرة من نقطة انصهار المعدن الأكثر انصهارا - عموما، تظل المحافظة على الجو المختزل أثناء العملية. سبيكة من معدنين تتكون بانتشار معدن التغطية فى معدن الأساس. وتستخدم هذه الطريقة لإنتاج طبقة سبيكة على أسطح الحديد والصلب بالزنك والذى يسمى التكسية بالزنك (Sheradizing) ، التكسية بالألومنيوم (Calorizing)، التغطية بالكروم (Chromizing) ، التغطية بالسيليكون (Siliconizing) .. الخ.

ويمكن زيادة صلابة سطح الصلب المقاوم (Casehardened) بالكرنبة

6- طرق أخرى:

الطلاء بالطرطشة الكاثودية (Cathodesputtering) يتكون من استخدام فولت عالى (من 500 إلى 2000 فولت) بين قطبين فى تفريغ جزئى (0.01 إلى 0.1 مليمتر) مستحثا تفريغ وميض عند تفتت معدن الكاثود إلى البخار الذى يرسب كطبقة رقيقة على أجزاء معدن الأساس المطلوب تغطيته والموضوع قريبا. فى حالة التصميم المناسب للغرفة ووضع الغرض بطريقة مناسبة، فإنه يمكن الحصول على طبقات متجانسة من معدن الكاثود على الغرض. هذه الطريقة مفيدة تحديدا فى ترسيب المنسوجات المعدنية الرقيقة على المواد الغير موصلة مثل شموع التسجيل الفوتوغرافى (Phonographic Recording Waxes).

التغطية المعدنية يمكن كذلك الحصول عليها بتكثيف أبخرة المعدن. ومعدن التغطية يتم بتبخيره فى نظام مفرغ والأبخرة المنتجة يسمح لها بالتكثيف على سطح معدن الأساس للآلة الموضوعة بشكل مناسب.

طبقات المعدن يمكن كذلك انتاجها بتحلل المركبات الغازية على المعدن مثل ترسيب النيكل بتحلل $Ni(CO)_4$.

تغطيات معدنية هامة:

التغطية بالزنك يتم الحصول عليها عموما بغمر المعدن فى حمام الزنك المنصهر وتسمى هذه العملية الجلفنة (Galvanizing) . يتم حماية الأدوات من الصلب و من الحديد من التآكل عادة بالجلفنة ذلك لانخفاض أسعار الزنك، سهولة استخدامه للتغطية والكفاءة العالية فى الحماية التى يحققها. حتى فى حالة وجود خدش فى طبقة التغطية

بالزنك، فإن المعدن يظل محققا الحماية من التآكل ذلك لأن الزنك يقوم بدور الأنود الضحية بالنسبة لمعدن الخديد ويتآكل.

القصدير (Tin) كمادة تغطية يتم استخدامه بالغمر على الساخن أو بالترسيب الكهربى من كبريتات القصدير الحامضية (Acid stannous sulfate) أو من حوض (Alkaline Sodium Stannate) ، أو بالرش. القصدير يكون طبقة رقيقة ومنتظمة ومقاومة على سطح الحديد والنحاس ومعادن أخرى. ولكن القصدير كاثودى بالنسبة للحديد فى معظم المجالات ولذلك لا يمكن أن يحقق الحماية الجلفنية لمعدن الأساس كما يفعل معدن الزنك. شكل (9).

والتغطية بالنيكل تتم عادة على الحديد والصلب وكـذلك الأدوات مـن النحـاس الأصفر وتتم التغطية غالبا بالترسيب الكهربى من أحواض الطلاء الكهربى المحتويـة على $NiCl_2$ ، $NiSO_4$ وحامض البوريـك (BoriAcid) عنـد 50–60 ° م. اسـتخدام التغطية بالنيكل بطريقة الرش والتغليف (Cladding) من الطـرق المـستخدمة التـى اكتسبت أهمية. النيكل يوفر الحماية الجمالية وكذلك حماية معدن الأساس من البلـى. استخدامات التغطية بالنيكل تتم على نطاق واسع علـى أجـزاء الـسيارات، وريـش التربينات، الدوافع، درافيل ماكينات صناعة الورق، الطباعة الكهربية .. الخ. تغطيـة المركبة المكونة من النيكل يليه النحاس وطبقة تغطية خارجية أخـرى مـن النيكـل يفترض أن يكون لها مسامية منخفضة كما توفر حماية ممتازة.

التغطية بالكروم، وهى تغطية غير مطفية لامعة وذات منظر جمـالى وتـستخدم كثيرا فى صناعة السيارات، والأثاث المعدنى، .. الخ. الصلابة ومقاومة البلى للتغطية بالكروم تجعله مفيداً لأجزاء المعدات، الواح الطباعة، العدادات.. الخ. التغطية بالكروم تستخدم غالبا بالترسيب الكهربى من أحواض الطلاء الكهربى المحتوية على حـامض الكروميك، H_2SO_4 باستخدام آنودات غير مذابة مثل الصلب، سبائك Pb-sb . سـطح الكروم عند التعرض للهواء يتم تغطيته بطبقة رقيقة غير مرئية من الأكـسيد والتـى تحمى المعدن من التآكل. طبقة الأكسيد ذات المناعة فى معظم المجالات المائية المهواه تكون مستقرة وذات التئام ذاتى ولكن فى غيبة O_2 وخاصة فى وجود الكلوريدات، فإن الطبقة يمكن أن يحدث لها تلف. لكن نظرا لأن الطلاءات التجارية هى عادة مـسامية وتحتوى على تشققات فإن الحماية لا تكون مؤثرة. لذلك، فإن التغطيات بالكروم تكون مفضلة على طبقة بطانة من النيكل اللامع أو النحاس – النيكل ، والتى تحقق الحمايـة المؤثرة وكذلك اللمعان.

التغطية بالألومونيوم على الصلب تستخدم عموما بالرش أو بالغمر على الساخن أو السمنته (Cementation) ومفيدة في منع أكسدة القشور أو المواد الحديدية حتى عند درجات الحرارة العالية. سبائك الألومنيوم مثل (Duralumin) يمكن حمايتها من التآكل بالتغليف بالألومنيوم النقى (Alcad). التغطيات بالألومنيوم تحقق تكوين طبقة أكسيد ملتصقة فى كثير من المجالات الملاصقة حيث توفر الحماية.

كذلك تستخدم طبقات التغطية من النحاس ومن الرصاص ولكن فى تطبيقات محددة.

التغطية بالمواد الغير معدنية – الغير عضوية:

التغطية للحماية بالمواد الغير معدنية – الغير عضوية تشمل تغيير السطح أو الغمر الكيميائى، التغطية بالأكسيد الآنودى (Anodized Oxide) والتغطية بمواد السيراميك الزجاجية.

تغيير السطح أو التغطية بالغمر الكيميائى:

هذه التغطية يتم عملها بتغيير سطح المعدن أو السبيكة بالطرق الكيميائية أو الكهروكيميائية. يتم غمر المعدن في محلول من المادة الكيماوية المناسبة التى تتفاعل مع سطح المعدن منتجه طبقة تغطية ملتصقة. وهذه التغطية توفر حماية جيدة لمعدن الأساس من التآكل فى بعض الحالات البينية وفى بعض الأحيان تكون ذات قيمة جمالية. كذلك، فإن كثيرا من التغطيات هذه ذات فائدة ممتازة كطبقة بطانة لاستخدام البويات، الإناميل وباقى مواد التغطية العضوية للسطح. أكثر المواد استخداما فى التغطية بتغيير سطح المعدن هى التغطيات بالكروم، بالفوسفات، بالأكسيد. طبقات التغطية بالكرومات تستخدم على Al ، Zn ، Mg .. الخ. بالغمر أولاً فى حوض الكرومات الحامضية (Acid Chromate) يليه حوض الكرومات المتعادلة. يمكن عمل ألوان مختلفة بضبط مكونات الحوض. طبقات التغطية بالأكسيد يمكن الحصول عليها بمعالجة المعدن بعامل مؤكسد قلوى. طبقة الحماية من الأكسيد المغناطيسى على الحديد يمكن الحصول عليها بالغمر فى مصهور داى كرومات الصوديوم المنصهرة عند حوالى 280° م.

يمكن عمل التغطية بالفوسفيت بتفاعل معدن الأساس مع حامض الفوسفوريك وأملاح فوسفات الزنك، الحديد أو المنجنيز فى وجود ملح النحاس الذى يعمل كمعجل. يمكن زيادة قدرة الزنك على مقاومة التآكل بالغمر فى محلول $Na_2Cr_2O_7$ الحامضى بإضافة حامض كبريتيك مخفف أو باستخدام طبقة حماية من الفوسفات. معدن

المغنسيوم وسبائك المغنسيوم يمكن حمايتها جيدا بالمعالجة أولا بداى كرومات الصوديوم ($Na_2Cr_2O_7$) وحامض HNO_3 المركز أو $Na_2Cr_2O_7$ و Na_2PO_4 ، يلى ذلك الطلاء. يمكن الحصول على طبقة تغطية رمادية ملساء على الألومنيوم بغمره فى محلول مغلى من $K_2Cr_2O_7$ و Na_2CO_3.

يمكن تكوين طبقة من السيلينيوم بغمر المعدن فى سيلينات الصوديوم الحامضية (Acidfied Sodium Selenate).

طبقات التغطية بالأكسيد الآنودى (Anodized Oxide Coatings)

طبقة الحماية بالأكسيد يتم الحصول عليها على معدن وسبائك الألومنيوم فى الهواء فورا. يمكن الحصول على طبقة أكسيد أقوى وأكثر سمكا وأكثر قدرة على الحماية بجعل الألومنيوم آنود فى حوض اليكترولتي محتويا على حامض الكروميك أو حامض الأوكزاليك. هذه المعالجة تقلل النفاذية وتزيد من مقاومة التآكل لطبقة التغطية. التغطية الآنودية، عند الإعداد الجيد، توفر عزل كهربى عالى المعدن الأساس كما تضيف مقاومة جيدة ضد التآكل ومقاومة ضد الاحتكاك ومقاومة البقع والتلوث (Stain) . الطبقات يمكن تلوينها بالصبغات العضوية ومواد التلوين الغير عضوية لإعطاء التأثيرات الجمالية. فى حالة الرغبة فى عمل طبقات تغطية ملونة فإن الآنودة تتم عند درجات حرارة أعلا وفى تركيزات حامضية أعلا لإنتاج طبقة تغطية مسامية ثم غمر الأداة المعدنية فى محلول الصبغة وبترسيب مادة الطلاء الغير عضوية فى الطبقة قبل عملية اللحام (Sealing).

الطبقات الخزفية الزجاجية (Vitrous Enamel Coatings)

طبقات التغطية الخزفية تستخدم كثيرا للمواد المعدنية المستخدمة للمعدات فى الصناعات الدوائية، الكيماوية، وصناعة المواد الغذائية والمخبوزات وصناعة المشروبات. الصلب المغطى بطبقة طلاء خزفية يستخدم فى الثلاجات، المواقد، مهمات المطابخ، ..الخ. الحديد الزهر المغطى بطبقة الطلاء الخزفية يستخدم فى مواسير الحمامات، المهمات الصحية والأحواض.. الخ. المستخدمة فى المنشآت الصحية.

مواد الطلاء الخزفية أو الزجاجية هى عبارة عن مواد زجاجية معدلة لها مكونات مختلفة والتى تستخدم عادة على معدة الصلب والحديد الزهر. الجزء المعدنى المطلوب تغطيته بطبقة خزفية تتم أولا نظافته جيدا لإزالة الشحوم وقشور الأكسيد. المادة الزجاجية الخزفية التى تسمى (Frit) (وهى المواد المتكلسة أو شبه المنصهرة التى يصنع منها الزجاج) يتم تحضيرها بالصهر مع مواد حرارية حامضية (مثل الكوارتز

والفيلدسبار) مع مواد خفض درجة حرارة الانصهار القلوية (Basic Fluxes) مثل البوراكس، الصودا آش، نترات الصوديوم، الكريولايت Cryolite، الليثارج (أول أكسيد الرصاص). يتم استخدام المادة المتكلسة أو المنصهرة (Frit) بأى من الطرق الآتية:

فى العملية الرطبة، يتم طحن (الفريت) في مطحنة الكرات مع الماء، مادة مساعدة للطفو (مثل الطفلة)، مواد إضافة العتامة مثل القصدير، الزنك، أو (Sb_2O_3) أو أى مادة ملونة. الخليط يسمى (Slip) الذى يضاف اليكتروليت مثل الصودا آش أو البوراكس قبل الاستخدام وذلك لضمان الإعداد الجيد على سطح المعدن. ويتم غمر الجزء المعدنى المطلوب تغطيته فى الخليط (Slip). كذلك يمكن رش هذا الخليط (Slip) على سطح المعدن. وطبقة التغطية التى تكونت عندئذ يتم تجفيفها وصهرها أو حرقها فى فرن المعالجة للطلاء الخزفى (Enamelling Furance). ويمكن عمل طبقتين أو ثلاث طبقات بهذه الطريقة. الطبقة الأولى تحتوى عادة على أكسيد الكوبالت الذى يساعد على الالتصاق.

فى الطريقة الجافة، الخليط (Frit) يتم طحنه فى مطحنة جافة مع مواد التعتيم (Opacifiers) أو مواد التلوين. الخليط المطحون النهائى يتم تعفيره على السطح الساخن الذى له طبقة بطانة من مادة لصق رطبة أو طبقة تحتية بالطريقة الرطبة. المعدن الذى تم تعفيره يتم عندئذ صهره فى فرن الإناميل.

النسب العالية من السيليكا والفيلدسبار – ونسبة منخفضة من مواد خفض درجة حرارة الانصهار تعطى مادة تغطية (إناميل) مقاومة للجموضة. طبقات التغطية الخزفية للحماية المصنوعة من الأكاسيد عالية المقاومة الحرارية مثل Cr_2O_3 توفر حماية للمعدن من التآكل حتى عند درجات الحرارة العالية.

مواد التغطية الخزفية لها مقاومة كيماوية عالية، ومقاومة للتآكل، البيئات عند درجات الحرارة العالية، مقاومة البرى وكذلك المظهر الجذاب والأدوات المغطاه بالإناميل الخزفى لا يمكن ثنيها بدون تغيير شكل طبقة التغطية. الأدوات المغطاة بطلاء الإناميل الخزفى تميل إلى التشقق عند التعرض لصدمة حرارية أو ميكانيكية. حتى أن التشققات المجهرية فى طبقة التغطية تؤدى إلى التآكل.

طبقات التغطية العضوية (Organic Coatings)

حماية سطح المعدن من التآكل باستخدام طبقات التغطية للحماية من المواد العضوية، حيث المواد المستخدمة تشمل البويات، الورنيشات، مواد الإناميل،

واللاكيهات. وعند الاستخدام على السطح المعدنى النظيف فإنها تعمل كحواجز خاملة مؤثرة والتى ليس فقط تحمى المعدن من التآكل ولكن توفر كذلك مظهر جمالى مقبول.

البويات (Paints)

البوية هى عالق لزج من مواد التلوين الدقيقة فى مجال سائل والذى عند الجفاف ينتج طبقة غير مسامية لها قدرة إخفاء وطمس عالية لما تحت الطبقة.

الجفاف لبوية الزيت يرجع أساسا إلى أكسدة وبلمرة الزيت "الحامل" (Vehicle) بينما جفاف الماء لبويات السيليلوز يكون أساسا بتبخر المذيبات. البوية الجيدة يجب أن تحقق المتطلبات الآتية:

1. يجب أن تكون طبقة جيدة، غير مسامية ومتجانسة على سطح المعدن بما يحقق الحماية المؤثرة من التآكل.
2. يجب أن يكون لها قوة طمس وإخفاء عالية.
3. الطبقة يجب ألا تتشقق عند الجفاف.
4. يجب أن يكون لها مقاومة جيدة للظروف الجوية التى تستخدم فيها.
5. يجب أن يكون لها القوام المطلوب للغرض المطلوب بحيث يمكن نشرها على سطح الغرض بسهولة.
6. يجب أن تعطى سطح لامع.
7. الطبقة المتكونة يجب أن تكون قابلة للغسيل.
8. يجب أن تعطى لوناً ثابتاً ولطيفاً على سطح المعدن.

كل المتطلبات فى البوية يمكن تحقيقها بالاختيار المناسب لمواد التلوين (Pigments) أو الصبغة وكذلك سائل حمل الدهان (Vehicle) ، والمواد الباسطة التى تضاف إلى الطلاء (Extenders) ونسبها. وغالبا يتم عمل ذلك بالمحاولة والخطأ. الخاصية التقريبية التى تسمى تركيز حجم الصبغة (Pigment Volume Concentration) (PVC) توفر خط إرشادى جيد لهذا الغرض. وهى تعرف عموما بالتركيز الحجمى للصبغة يعبر عنه كنسبة من الحجم الكلى للمكونات الغير متطايرة فى الطلاء.

$$PVC = \frac{\text{حجم الصبغة فى الطلاء}}{\text{إجمالى حجم المكونات الغير متطايرة فى الطلاء}}$$

$$\text{تركيز حجم الصبغة} = \frac{\text{حجم الصبغة فى الطلاء}}{\text{حجم الصبغة فى الطلاء+حجم مكونات سائل حمل الطلاء الغير متطاير فى الطلاء}}$$

تركيز حجم الصبغة (PVC) هام فى التحكم فى الخواص الهامة للطلاء مثل قوة التحمل، القابلية للغسيل، القوام ، اللمعة، الالتصاق. ولذلك فإن تركيز حجم الصبغة يجب أن يظل خلال الحدود المناسبة.

دلالة ومعنى تركيز حجم الصبغة:

1. فى حالة زيادة تركيز حجم الصبغة (PVC) (أى عندما يزداد حجم الصبغة بالنسبة لسائل الحمل الغير متطاير)، فإن اللمعة تميل إلى الانخفاض حتى تصبح الطلاء شاحباً.
2. إذا كان تركيز حجم الصبغة زائداً بإفراط، فإن القابلية للغسيل، والقدرة على التحمل، والالتصاق للطلاء تنخفض.
3. إضافة المواد الباسطة إلى البوية يزيد من تركيز حجم الصبغة وبالتالى يقلل من اللمعة. فى حالة الصبغات المكلفة ذات قدرة طمس عالية، يكون من المناسب اقتصاديا استبدال جزء من الصبغة بمادة باسطة مناسبة، بدون تضحية كبيرة فى الكفاءة.

المجالات التى يوصى بها لمجالات تركيز حجم الصبغة لبعض أنواع البويات هى كالآتى:

نوع الطلاء	تركيز حجم الصبغة
بويات اللمعة	35-25
البويات شبه اللامعة	45-35
البويات المطفية اللمعة	75-50
بويات الطلاء الخارجى المنزلية	36-28

مكونات البويات ووظائفها:

المكونات الهامة للطلاء هى 1- الصبغة (Pigment)، 2- سائل الحمل (Vehicle) أو مجال (سائل الجفاف)، 3- مرقق القوام (Thinner)، 4- مجفف، 5- مالئ أو باسط (Fillers or Extenders) ، 6- مواد التلدين (Plasticizers).

1- الصبغة (pigment):

الخواص الهامة لمواد الصبغة فى الطلاء هى قوة طمس اللون، امتصاص الزيت، وخاصية التدفق والسلوك الكيماوى. المكونات الكيماوية للصبغة، وتوزيعها شكل الحبيبات، معامل الانعكاس ونسبة الصبغة لسائل الحمل، كل هذا يؤثر على خواص الطلاء.

الأنواع المختلفة الآتية من الصبغات تستخدم عموما في الطلاءات:

1. صبغة طبيعية أو معدنية مثل الطفل، الطباشير، الميكا، التلك، مادة التربة الدياتومية، خامات الحديد، البيرتيس (Pyrates) .. الخ.
2. صبغات كيماوية مخلقة مثل الرصاص الأبيض $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ، الرصاص الأبيض المتسامى (Sublimed) ، أكسيد الزنك، ليثوفون (Lithophone) (حوالى 71 % $BaSo_4$ + 28% ZnS + أقل من 1% ZnO)، ثانى أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، كبريتات الباريوم، ومواد تلوين عضوية وغير عضوية كثيرة.
3. الصبغات النشطة التى تتفاعل مع زيوت الجفاف أو مع أحماضها الدهنية لتكوين الصابون. مثل الرصاص الأحمر، ZnO.

الصبغات الأكثر استخداما فى الطلاءات هى الصبغات البيضاء .(مثل الرصاص الأبيض، أكسيد الزنك، الليثوبون، $BaSO_4$ ، TiO_2) ، الصبغات الزرقاء (أزرق بروسيا، وأزرق الترامارين)، صبغات سوداء (مثل: الجرافيت، أسود الكربون، أسود المصباح)، الصبغات الحمراء (مثل الرصاص الأحمر، Fe_2O_3 ، كرومات الرصاص القاعدية وأحمر الكادميوم). الصبغات الخضراء (مثل أكسيد الكروم Cr_2O_3)، الصبغات البنى (مثل الطفلة المحتوية على الحديد) مثل Seinna (وهو صمغ ترابى أصفر يصبح بنيا إذا حمص)، Burnt Ochre (أكسيد الحديديك الأصفر المائى المحروق)، Burnt Umbre (صبغ بنى محروق غنى بأكاسيد الحديد والمنجنيز) والصبغات الصفراء (مثل أكسيد الحديديك الأصفر، أصفر الكروم، الليثارج PbO ، أصفر الزنك ($ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$) .

وظيفة مادة الصبغ الجيدة في الطلاء هي:

1. يوفر الطمس واللون للطبقة.
2. توفر مظهر مقبول للطبقة.

3. تعطى قوة للطبقة.
4. تحمى الطبقة بعكس الاشعة فوق البنفسجية التى تضر بطبقة الطلاء ذلــك لأنها تساعد فى الأكسدة الإتلافية لطبقة الطلاء.

بيانات الصبغة الجيدة في الطلاء هي:

1. يجب أن تكون خاملة كيماويا.
2. يجب أن تكون غير مسامية.
3. يجب أن تكون معتمة وتمتلك قوة طمس عالية.
4. يجب أن تكون رخيصة ويسهل الحصول عليها.
5. يجب أن تختلط بحرية مع مكونات الزيت لتكوين الطبقة.

2- سائل حمل الطلاء أو الوسط: (Vehicle Or Medium)

ذلك هو مكون تكوين الطبقة للطلاء - فى طلاءات الزيت، زيت الخروع أو الوسط يشمل زيوت الجفاف (مثل زيت بذر الكتان، زيت الخروع الغير مائى، زيت التانج (Tung Oil) وهو زيت جفوف يستخرج من بذور شجر التانج، زيت Perilla .. الخ. (وزيت شبه الجفاف مثل زيت فول الصويا، زيت السمك، زيت القلفونية.. الخ. زيت شبه الجفاف هى بطيئة الجفاف ولذلك تستخدم فقط بالخلط مع زيوت الجفاف. الخواص الهامة لزيوت الجفاف هى:

أ- القيمة الحامضية Acid Value

ب- قيمة التصبين Saponification Value

جـ- قيمة اليود Iodine Value

زيوت الجفاف يتم تنقيتها عموما قبل الاستخدام بالتنقية بالحامض (باستخدام حامض الكبريتيك المركز) أو التنقية بالقلوى (بواسطة محلول 10 % أيدروكسيد صوديوم).

الوظيفة الهامة لسائل الحمل أو الوسط هي:

1. الإمساك بالصبغة على سطح المعدن.
2. تكوين طبقة حماية بالتبخير أو بالأكسدة والبلمرة للمكونات الغير مــشبعة للزيت.

3. تشكل الطرد للمياه ، التحمل والقوة للطبقة.
4. تحسين الالتصاق للطبقة.

3- مواد ترقيق القوام (Thinners)

تضاف مواد ترقيق القوام إلى الطلاءات لخفض القوام أو اللزوجة للطلاء بحيث يمكن من الاستخدام بسهولة على اسطح المعادن. مواد ترقيق القوام هى مواد متطايرة التى تتبخر بسهولة بعد استخدام البوية. مواد ترقيق القوام المستخدمة عادة هى الآتى:

Dipentine ، Turpentine ، Petrolium Spirits ، الهيدروكربونات الأروماتية مثل Toluol ، اكزيلول ، Methylated Naphthalene

<u>الآتى الوظائف الهامة لمرقق القوام:</u>

1. تقليل اللزوجة للطلاء ليمكن من التداول والاستخدام.
2. إذابة مكونات الطبقة والإضافات الأخرى المطلوبة فى سائل الحمل.
3. تعليق الصبغة فى الطلاء.
4. مواد ترقيق القوام تتبخر بسهولة وتساعد فى تجفيف الطبقة.
5. تزيد من مرونة الطبقة.
6. زيادة الاختراق لسائل الحمل.

4- المجففات (Driers)

تستخدم المجففات لتعجيل جفاف طبقة الزيت بالأكسدة، البلمرة، التكثيف. والمجففات المستخدمة عادة هى كالآتى:

Naphthenates ، Linoleates ، Borates ، Resinates ، Tungestates للمعادن الثقيلة مثل Pb ، Zn ، Co والمنجنيز). زيادة المجفف كثيرا تعمل على إنتاج طبقات من الطلاء صلبة وذات قصافة.

الوظيفة الهامة للمجففات هى أنها تعمل كعامل وسيط لحمل الأكسجين الذى يساعد فى امتصاص الأكسجين ويعمل كعامل وسيط فى تجفيف طبقة الزيت بالأكسدة، البلمرة والتكثيف.

5- مواد الملئ أو المواد الباسطة (Fillers Or Extenders)

هذه هى مواد خاملة التى تحسن من خواص الطلاء رغم أن لها قدرة طمس منخفضة. الباسطات المستخدمة عادة تشمل:

الجبس، الطباشير، مادة التربة الدياتومية، الطفل ، Byrates ، $CaCO_3$| ، $CaSO_4$، سيليكات المغنسيوم .. الخ.

الوظائف الهامة للباسطات هي:

1. تقوم بملئ الفراغات فى الطبقة.
2. زيادة التنظيم العشوائى لجسيمات الصبغ الأولية.
3. تعمل كحامل للون الصبغ.
4. خفض التشقق للطلاء بعد الجفاف وتحسن من قدرة طبقة الطلاء على التحمل.
5. خفض تكاليف الطلاء. الصبغات المكلفة مثل $ZnSO_4$ ، TiO_2 التى لها قوة طمس ممتازة يمكن استخدامها بالخلط مع الباسطات الغير مكلفة والتى تقلل من التكاليف بدون خفض فى الكفاءة.

6- الملدنات (Plasticizers)

تستخدم الملونات أحيانا فى الطلاءات لتوفير اللدونه والمرونة للطبقة ولمنع تشققها. الملدنات المستخدمة عادة هي:

Tricresyl ، Tributyl Phthalate ، Dibutyl Tartarate ، Tripheny Phosphate Phosphate ، Diamylphathatale ، .. الخ.

7- عوامل منع التجلد_(Antiskinning Agents)

وهذه تضاف أحيانا لبعض البويات لمنع التحول إلى الهلام (Gelling) والتجلد – مثل: (Poly.hydroxyl Phenols)

صناعة الطلاء تشمل أساسا الطحن المتقن للكميات المطلوبة من المكونات فى مطحنة الأسطوانة (Roller) أو فى مطحنة الكور. الطرق العادية لاستخدام الطلاءات هى بالاستخدام اليدوى للفرشة، أو الرش، أو الغمر، أو بلصق الطلاء بالرولة. طرق الرش الصناعية تستخدم مبدأ (Electrophoresis) لأن رش الطلاء هو من الإيروسولات والذى يتكون من نقاط ذات شحنة سالبة. المعدة المطلوب طلاءها يتم تعليقها من الحامل ذو الشحنة الموجبة والذى يتحرك بين قطبين سالبى الشحنة حيث يقابل مسدس الرش المثلث، تستخدم جهود فولتية حوالى 700000 فولت. نقاط الطلاء تتجمع على السطح معطية طبقة طلاء متجانسة. يمكن تلف طبقة الطلاء بسبب التشقق أو التقشر أو التجبير (Chalking).

الورنيشات (Varnishes):

الورنيشات هى محاليل من الصمغ الطبيعى أو المخلق أو الراتنجات فى سائل الحمل (Vehicle). سائل الحمل المستخدم يمكن أن يكون زيت الجفاف أو مذيب متطاير (أو كحول) ولذلك فهى تسمى ورنيشات (أو الورنيشات ذات الراتنج الزيتى) وورنيشات الكحول . الورنيشات تختلف عن البويات فى أمرين:

1 – فهى لا تحتوى على صبغات.

2– جزء أو كل الزيت يستبدل براتنج.

الورنيشات كذلك تعطى طبقات تغطية للحماية وللزينة على الأسطح التى تغطيها. والورنيشات تجف كذلك بالتبخير، الأكسدة، البلمرة معطية طبقة سطحية شفافة، لامعة، ذات قدرة على التحمل.

<u>المكونات الهامة للورنيشات هى:</u>

1. زيوت الجفاف (زيت بذر الكتان، زيت التنخ، زيت الخروع، زيت السمك، زيت جوز الهند، زيت فول الصويا ... الخ).
2. الراتنجات (Resins)

   أ– الراتنجات الطبيعية مثل القلفونية، الشيلاك، الكوبال ... الخ.

   ب–الراتنجات المخلقة مثل الفينول فومالدهيد، اليوريا ميلامين فورمالدهيد، Alkyel Resins ، المطاط المكلور، Vinyl Resins .. الخ.
3. المجففات (مثل Naphthenates، Linoleates ، Rosinates للعناصر Co ، Mn ، Zn ، Pb.
4. المذيبات أو مواد الترقيق مثل النافتا، التربنتين، الكيروسين، الإكزيلول، Toloul ، الكحول .. الخ.
5. عوامل عدم التجليد Tertiaty Amyl Phenol ، Guaiacol .

وظيفة هذه المكونات تتوقف على طبيعة الراتنج والزيت المستخدم. تستخدم الورنيشات للحماية من التآكل. وهى تستخدم أساسا للأثاث الخشبى لتحسين اللمعة.

الطلاء الراتنجى الثقيل أو طلاء الميناء (Enamels)

الإناميل ليس إلا ورنيشات ذات الصبغة ولاكيهات ذات الصبغة. وهى تحتوى على الصبغات، سائل الحمل من الزيت أو الراتنج، مجففات، مواد ترقيق. الإناميل يعطى المميزات المشتركة لبوية الطلاء والورنيش وتنتج تشطيب أكثر نعومة ولمعانا وصلابة عن طلاء البوية العادى.

اللاكيهات (Lacquers)

اللاكيهات هى مركبات من المواد الآتية:

1. مشتقات السيليلوز مثل السيليلوز أسيتيت، نترات السيليلوز، ايثيل السيليلوز .. الخ. لتوفير الصلابة وقوة التحمل للطبقة.

2. المذيب مثل: .

Acetone ، Amyl Aectate ، Ethyl Acetate ، Methyl Ethyl ketone ، Dioxane ، Cellosolvane .. الخ. لإذابة مشتقات السيليلوز والراتنج.

3. راتنج مثل:

الفينول فورمالدهيد، Alkyd ، Copal .. الخ. لاعطاء السمك، واللمعة، والالتصاق للطبقة.

4. الملونات مثل:

Dibutyl Phathalate ، Dibutyl Phosphate ، Tricresyl Phosphate ، زيت الخروع وبعض مواد Polyesters، والتى تضاف لإعطاء طبقة مرنة وملساء. وهى تعمل كمزيج داخلى للراتنج.

5. مخففات أو باسطات أو غير مذيبة والتى هى سوائل منخفضة الأسعار التى تقلل من اللزوجة للمجال للعمل كمواد ترقيق.

مثال Petrolium Naphtha ، Toloul.

تستخدم اللاكيهات للحماية من التآكل وفى الديكورات الداخلية. وهى تعطى تغطية صلبة ذات قوة تحمل ولامعة. وهى تستخدم لحماية خزانات العربات والسيارات.

بعض اللاكيهات والإناميل يتم نضجها بالتسخين اللطيف. الرتنجات الثيرموسيت (التى لا تلين بعد التسخين) تستخدم عموما فى مثل هذه الحالات لإعطاء طبقة صلبة ومستقرة بسبب تكون الوصلات المتقاطعة (Cross Linkages) .

طلاءات المستحلب (Emulsion Paints)

هذه هى تشتت الراتنج المخلق فى الماء المحتوى على زيت، راتنج، صبغة ومكونات أخرى. المجال المستمر يتكون من الماء وبذلك فإن هذه يمكن تحقيقها بسرعة بالماء.

مادة اللاتكس أو المادة الشبه مطاطية المستخدمة هى Styrene Butadiene Copolymers ، Poly Vinyl Acetate، Polystyrene .. الخ، المستخدم عادة هى الزيوت المنتشرة فى الماء مثل زيت بذر الكتان والراتنجات مثل الالكيدات وصمغ الإيستر. مكونات أخرى تشمل الصبغات والمواد الباسطة (مثل TiO_2 ، المغنسيوم، السيليكات .. الخ)، عوامل استحلاب مثل (TetraSOdium Phoosphate)، مثبتات (Stabilizers) مثل (Casein، Bentonite، MethyCellulose) .. الخ. والمجففات العادية ومواد الحفظ (Preservatives). فوائد طلاءات المستحلب هى سرعة الجفاف، القابلية للغسيل، سرعة التجفيف بالماء وسهولة الاستخدام فوق الطلاء الموجود مرات كثيرة.

الطلاءات الخاصة (Special Paints)

بخلاف الطلاءات العضوية التى سبق وصفها، يوجد العديد من الطلاءات الخاصة مثل الطلاءات المقاومة للحرارة، الطلاءات المقاومة للحريق، الطلاء المظهر لدرجة الحرارة، الطلاء ضد العفن ونمو الفطريات، الطلاءات اللامعة. الطلاءات المضادة لتراكم العفن والفطريات هامة جدا للمهندسين العاملين فى مجال الإنشاءات البحرية. هذه الطلاءات تحتوى أكسيد الزئبق (Mercutic Oxide) ، (Phenyl Mercury Naphthanate) ، Penta chlorophenol .. الخ. والتى تعيق تكون العفن والحشف البحرى للسفن والدعامات بواسطة الحيوانات البحرية القشرية (Barnacels) والديدان البحرية ، الطحالب .. الخ. وتساعد فى كشف ومراجعة التآكل.

الفهرس

الفصل التاسع

مواد الإنشاء فى الصناعات الكيماوية

1- مقدمة:

فى عملية التصنيع يتوقف تمام النجاح للتفاعلات الكيماوية والمحافظة على سلامة المعدات المستخدمة على الاختيار المناسب للمادة التى تقاوم التآكل وكذا تحمل درجات الحرارة المرتفعة والضغط المرتفع هذا بالإضافة إلى قوة المادة المستخدمة فى صناعة المعدات والمواسير ولوازمها. ويعتبر التآكل مشكلة ثابتة ومستمرة فى الصناعات الكيماوية. التلف الميكانيكى نادرا ما يحدث عدا فى حالة التآكل المسبق للمادة المستخدمة فى تصنيع المعدة. لذلك لتجنب مشاكل التآكل فإنه يجب الاختيار المناسب لمادة الصنع للمعدات ومستلزماتها.

واختيار مادة الصنع لوحدة الصناعة الكيماوية التى تقاوم المجال العدوانى هو عادة العامل الحاكم ذلك لأن الاختيار سيقع غالبا على المادة الأقل سعرا والمناسبة من ناحية الاستخدام الميكانيكى. ولاختيار المادة المناسبة والتى لها القوة اللازمة والمقاومة المطلوبة، فإنه يلزم المعرفة الدقيقة للعمليات الكيماوية المختلفة ومواد الصنع للمعدات المستخدمة التى تناسب متطلبات العملية الكيماوية. وفى بعض الحالات فإن وجود كميات صغيرة من الملوثات فى المادة الخام التجارية يكون له تأثير على التآكل بوضوح، وذلك فى حالة استخدام المواد المعدنية حيث يصبح من المهم احتمالات حدوث التآكل بالضغط وبالإجهاد (Stress corrosion and corrosion fatigue) وذلك فى حالة القدور ذات الضغط العالى والتى تكون معرضة للإهتزاز. فمثلا، بينما يكون الفورمالدهيد خامل بالنسبة للألومنيوم فإن وجود آثار من حامض الفورميك سيجعله مدمراً لهذا المعدن وكثيرا من الحالات المشابهة يمكن أن تحدث. فى بعض الحالات لا يمكن منع حدوث التآكل ولكن يمكن التقليل من شدة العدوانية. وفى مثل هذه الحالات يكون المطلوب هو الاستبدال من آن إلى آخر.

وفى هذا الفصل، سيتم الشرح للخواص الكيماوية والطبيعية والميكانيكية للمعادن الحديدية والغير حديدية وكذلك المواد الغير معدنية التى تستخدم فى إنشاءات وحدات الإنتاج مع الإشارة إلى المواد المناسبة للاستخدام فى الصناعات الكيماوية.

2. الألومنيوم:

كثافة الألومنيوم جرام/ سم^3 وأقصى إجهاد (للأسطح الملفوفة – Rolled sheat) هو 5–10 طن/البوصة المربعة. الخفة فى الوزن والمقاومة للكيماويات لهذا المعدن أدى إلى استخدامه على نطاق واسع فى صناعة الكيماويات. والألومنيوم يتوفر فى شكل قضبان، مواسير، مسطحات (sheets) ومسبوكات وهو يقاوم حامض الخليك المركز (Acetic Acid)، وكل الأحماض الدهنية (باستثناء حامض الفورميك)، (الفينول)، النافتول Naphthol) والكحولات الأليفاتية والأروماتية (عدا فى حالة كونها غير مائية)، حامض النيتريك المخفف، والأبخرة النيتروجينية (عدا فى حالة ارتفاع درجات الحرارة).

وهو لا يناسب الاستخدام فى السوائل القلوية كما أنه يتآكل بسرعة عند الالتصاق بالزئبق. ويستخدم الألومنيوم على نطاق واسع فى الصناعات الغذائية.

3. الخرسانة:

تستخدم الخرسانة فى إنشاءات المبانى والأرضيات والحوائط الساندة، وفى أحواض التخزين، الخزانات، القواديس وفى أغراض مختلفة وفى المداخن. معظم الأحماض وأملاح الأحماض وأبخرة الأحماض تحدث تآكل فى الخرسانة، ولذا فإن المنشآت الخرسانية المعرضة لفعل الأحماض تتطلب توفير طبقات للحماية. الخزانات الخرسانية يتم تبطينها بالطوب المقاوم للأحماض أو بالأسفلت .. الخ، وذلك لحمايتها من التآكل.

والخزانات الخرسانية استخدمت بنجاح لتخزين الزيوت المعدنية والزيوت النباتية وكذلك الشحوم، هذا بالإضافة إلى المحاليل الملحية والمياه ذات التركيز العالى من الملوحة (Brine)، والسوائل المحتوية على الأمونيا أو أملاح الأمونيا، محاليل قلوية معينة ومشتقات القار.

4. النحاس:

النحاس المتاح هو النحاس الاليكتروليتى ويكون فى شكل الأسطح أو القضبان أو الأنابيب أو الألواح حيث التشكيل على الساخن أو على البارد. نظرا لقدرته العالية فى التوصيل الحرارى ومرونته فإن هذا المعدن له استخدامات كثيرة فى صناعة أوانى تسخين البخار وأجهزة التقطير وبعض الأوانى والقدور الأخرى، ومواسير التبريد، وأنابيب الغلايات وأعمدة التقطير الجزئى والأفران ... الخ.

والنحاس يتحمل حامض الكبريتيك المخفف وأحماض الأسيتيك (الخليك) فى حالة عدم وجود الهواء، كما أنه خامل بالنسبة للكحول، وكذلك للكثير من الزيوت العطرية، ومعظم السوائل العضوية المتعادلة. ولكن النحاس يتآكل بسرعة بفعل حامض الهيدروكلوريك وحامض النيتريك والأمونيا.

5ـ النيكل:

يستخدم النيكل فى تلك الصناعات حيث يكون المطلوب هو عدم حدوث الملوثات. من بين المنتجات التى يتم تداولها فى معدات النيكل الصودا الكاوية، المستحلبات الفوتوغرافية، العطور، سيليلوز أسيتيت، المستحضرات الدوائية وعديد من المنتجات الغذائية. النيكل يمكن تطريقه (Forged) ، سبكه (Cast)، وسحبه، وتشغيله ميكانيكيا (Machined) ، وثقبه (Punched)، غزله (Spun) ، ولحامه بطريقة الملء (Brazed) بالنحاس ، وكذلك اللحام بسبيكة لحام أساسها القصدير (Soldered). كما يمكن لحامه، ومعالجته حراريا بالتلدين (Annealing)، وتلميعه. وهو لا يتآكل بدرجة كبيرة بفعل العوامل الجوية أو الهواء البحرى حيث القرب من الشواطئ البحرية. وهو يقاوم بشدة المحاليل القلوية المركزة، ولكنه يتآكل بفعل الأحماض المخففة ببطء نسبيا. هذا بالإضافة إلى المعلومات التالية.

أ– حامض الهيدروكلوريك:

يقاوم عند درجة حرارة الغرفة وعند تركيز حتى 15% فى ظروف حيث المحتوى من الماء يكون منخفضاً، مع زيادة درجة الحرارة أو التركيز أو التهوية، فإن سرعة التآكل تكون عالية.

ب– حامض الفوسفوريك:

يتآكل بسرعة متوسطة.

جـ– حامض الخليك (Acetic Acid)

فى حالة الحامض البارد بتركيز حتى 5% يكون مقاوم بدرجة مناسبة، ولكن فى حالة السخونة أو زيادة التركيز يكون التآكل سريعاً. وينطبق نفس الوضع مع كثير من الأحماض العضوية الأخرى مثل حامض إلسيتريك، والترتريك، وحامض المالييك (Maleic)، حامض الفورميك واللاكتيك والأكزاليك.

مقاومته عالية لمحاليل الكلوريدات والكربونات والكبريتات والنترات للصوديوم والكالسيوم والزنك.. الخ.

د- المحاليل القلوية (Alkaline Solutions)

يقاوم جيدا المحاليل القلوية الكاوية.

هـ- المركبات المنصهرة:

يستخدم فى تداول مصهور المركبات الكاوية، فى المعمل. غير مناسب لكلوريد الفضة أو باى سلفيت البوتاسيوم (Bisul phate)، أكسيد الفاناديوم، البوراكس أو السيانيد.

و- المركبات المكلورة:

الهيدروكربونات المكلورة تقاوم التآكل للنيكل ولكن فى حالة وجود الرطوبة فانه قد يحدث بعض التآكل.

ز- المنتجات الغذائية ومنتجات الألبان:

يستخدم كثيرا فى صناعة منتجات الألبان ولكن لا يوصى به فى حالة منتجات الألبان عالية الحموضة.

ح- نسيج أسلاك النيكل:

يستخدم فى الترشيح للأحماض المختلفة، والقلويات، المشروبات، محاليل الصبغات، والزيوت العطرية، عصائر الفاكهة، الجازولين، الجيلاتين، الغراء، الأحبار، اللبن، الزيوت، المستحضرات الدوائية، لب الورق، الصابون، المذيبات، والورنيشات والفسكوز .. الخ.

6. سبيكة معدن المونيل: (Monel Metal):

معدن المونيل هو سبيكة من النيكل - النحاس تحتوى تقريبا على 65% نيكل والباقى نحاس مع كميات صغيرة ومقدرة بدقة من الحديد والمنجنيز والكربون.

بالإضافة إلى خاصية مقاومة التآكل ذات الدرجة العالية، فإن له قوة عالية فى المقاومة للاحتكاك والصدمة والإجهاد ويحافظ على نسبة جيدة من خواص القوة عند درجات الحرارة المرتفعة. يمكن تشكيله بالدحرجة والسحب، والسبك، والطرق، اللحام بالملئ (Soldard or Brazed) وكذلك اللحام العادى. مقاومة التآكل للمعدن تشبه ذلك للنيكل ولكن يجب ملاحظة النقاط التالية.

أ- حامض الكبريتيك:

مناسب لتركيزات حتى 80% فى الحالة الباردة.

ب- حامض الهيدروكلوريد:

غير مناسب للاستخدام حتى تركيز أعلا من 5% عند التعرض للبرودة.

جـ- حامض الفوسفوريك:

مناسب للاستخدام لمحلول الحامض النقى عند درجات الحرارة العادية. فى حالة وجود الحديد، النترات، الكلوريدات فإنها تسبب التآكل.

د- محاليل الملح:

مناسب للمجففات الدوارة، أجزاء الطلمبات، المبخرات.. الخ فى تداول المحلول الملحى المركز وكلوريد الصوديوم.

هـ- البخار:

يحافظ على نسبة كبيرة من قوته عند درجة حرارة التحميص (Superheat) حتى 425 ° م. يستخدم بكثرة فى صناعة ريش التربينات (Turbine-Blading).

و- المركبات المكلورة:

يستخدم فى صناعة معدات الغسيل الجاف وكذلك فى صناعة منسوجات الترشيح، حيث تستخدم منسوجات المونيل ميتال على نطاق واسع فى تداول السوائل العدوانية.

7ـ الصلب الطرى أو المطاوع: (Mildsteel):

الصلب المطاوع أو الكربونى حيث يسمى عادة حيث أنه الصلب المستخدم على نطاق واسع فى الصناعة نظرا لسعره المنخفض. ودرجة مرونته عالية، بما يسهل كثير من عمليات تشكيله على البارد. هذا الصلب هو الأكثر قابلية للحام من بين كل المعادن التجارية. ووزنه يعادل ثلثى وزن الرصاص، لكنه أثقل من الألومنيوم ثلاثة أضعاف.

الصلب الكربونى يجب عدم استخدامه ملتصقا بالأحماض المخففة. لذلك فإنه لا يوصى باستخدامه مع حامض الكبريتيك بتركيز أقل من 90% ، ما بين 90% ، 98% يمكن استخدام الصلب حتى درجة حرارة الغليان، وبين 80% ، 90% فإنه يستخدم عند رجة حرارة الغرفة. أكثر من 102% (أى Oleum) فإن الصلب الكربونى

مناسب بدرجة جيدة حتى 60° م. لا يستخدم الصلب الكربونى مع حامض الهيدروكلوريك، حامض الفوسفوريك أو حامض النيتريك.

عندما يكون هناك سماح للملوثات من الحديد فإنه يمكن استخدام الصلب فى تداول الصودا الكاوية حتى 75% وعند 100° م. يكون من الضرورى أحيانا التخلص من الإجهادات لخفض القصافة الكاوية (Caustic Embrittlement) . المياه المالحة شديدة التركيز (Brines) ومياه البحر تحدث تآكل فى الصلب بمعدل بطئ ويمكن استخدامه فى حالة وجود ملوثات من الحديد. ويتأثر الصلب قليلا بالمياه المتعادلة والكيماويات العضوية. ويصنع كثيرا من خزانات المياه الضخمة من الصلب، وكذلك خزانات الحفظ للمذيبات العضوية والكيماويات المشابهة.

8- الحديد المطروق أو المليف (Wrought Iron):

معدن الحديد الذى يحتوى على سيليكات الحديد بكميات صغيرة وموزعة بانتظام (كخبث) يسمى الحديد المطروق. وهو قوى وله مرونة كما أنه له مقاومة جيدة للصدمة. ويمكن تشغيله بسهولة باستخدامات تقنيات التشكيل على الساخن أو على البارد. يمكن لحامه بكل طرق اللحام العادية، وبه نسبة كربون منخفضة جدا.

مقاومة الحديد المطروق للتآكل أفضل من مقاومة الصلب الكربونى. كما أن له مقاومة ممتازة للتآكل بفعل العوامل الجوية أو بفعل التربة. يمكن استخدامه فى تداول القلويات والمحاليل القلوية بصعوبة. ولكن الأحماض المخففة تسبب التلف السريع. مع التحميل الميكانيكى فإن درجة حرارة التشغيل الآمنة هى حوالى 350° م. من بين استخداماته العادية، مواسير التسخين، خطوط صرف العادم، والمداخن.

9- الحديد الزهر (Cast Iron):

الحديد الزهر هو سبيكة الحديد والكربون المحتوية على كربون أكبر من 1.8% . الحديد الزهر عادة له مقاومة عالية لعدوانية الكيماويات مقارنة بالصلب الكربونى والحديد المطاوع، ولكن يجب أن يؤخذ فى الاعتبار أن العيوب فى عمليات السباكة قد تؤدى أحيانا إلى التآكل الموضعى، وذلك رغم أن الجسم الرئيسى للمادة قد لا يتأثر إطلاقا.

إنه من الصعب حصر المواد التى يمكن تداولها فى الزهر. عموما فإنه يستخدم المحاليل القلوية، والقلويات الكاوية المنصهرة، والسلفيدات القلوية الساخنة (Alkaline Sulphides) . وهو يتحمل حامض الكبريتيك المغلى بتركيز 92% أعلا، وحامض

الكبريتيك البارد من 70% حتى تركيز 102% (Oleum)، الحامض بتركيز 70% يبدأ فى تآكل الزهر عند درجة حرارة 50° م. ولكن الحامض بتركيز 98% له تأثير قليل عند 200° م.

حامض النيتريك المركز بتركيز 95% وأعلا تأثيره قليل، ولكن يمكن أن يحدث تلف بسبب التآكل الموضعى. كلا من حامض النيتريك المخفف وحامض الهيدروكلوريك المخفف يحدث تآكل للزهر سريع.

10- الحديد الزهر عالى السيليكون:

الحديد الزهر عالى السيليكون له مقاومة ممتازة ضد التآكل. المحتوى من السيليكون يكون ما بين 13% إلى 16% . هذه المواد تعرف بـ (Duration And Corrosiron) إضافة 3% مولبدنيوم ينتج عنه منتج يسمى (Durichlor). الحديد السيليكونى صلب وله قصافة (Brittle) ولذلك فإنه لا يقاوم الصدمات والارتطام. كذلك فإن هذا النوع من الحديد صعب تشغيله، حيث اللوالب يجب تكوينها بعمليات السباكة مباشرة.

والحديد الزهر عالى السيليكون له مقاومة عالية فى المجالات المؤكسدة والمختزلة ويستخدم فى تداول حامض الكبريتيك ذلك لأنه لا يتأثر بهذا الحامض عند كل التركيزات حتى عند درجة الغليان. معدن الـ (Durichlor) يوصى به خصيصا لحامض الهيدروكلوريك ذلك رغم أن وجود كلوريد الحديديك يسبب التآكل الثقبى (Pitty). هذا النوع من الحديد صلب ولذا فإنه يستخدم فى الخدمة التى تتطلب مقاومة التآكل والاحتكاك.

11- الصلب المقاوم: (Stainless Steel):

الصلب المقاوم يمثل أكثر من 70 نوع طبقا للمواصفات القياسية. وهذه عموما ذات الأساس من معدن الحديد مع الكروم بنسبة 12 إلى 30 % ، من صفر حتى 22% نيكل.

من بين الصلب المقاوم فإن النوع الأوستينيت (Austenite) هو الأكثر مقاومة للتآكل. الصلب المعروف جيدا 18 : 8 يحتوى على 18% كروم، 8% نيكل . هذه الأنواع من الصلب لها متانة وقوة (Tough) ومرنة (Ductile). يمكن تشغيلها بكل الطرق القياسية للتشغيل.

الصلب المقاوم له مقاومة ممتازة لحامض النيتريك عند كل التركيزات ودرجات الحرارة. معظم مصانع حامض النيتريك مصنعة من الصلب 304. لتداول حامض الكبريتيك بدون مثبطات يمكن استخدام 316 فقط عند تركيز أقل من 5% وعند تركيز أعلا من 85% عند درجة حرارة أقل من درجة الغليان.

الصلب المقاوم مناسب جدا للصناعات الغذائية نظرا لأنه لا يتأثر بالأحماض العضوية.

12- الزجاج والصلب المبطن بالزجاج: (Glass And Glass Lined Steel).

الزجاج له مقاومة ممتازة لجميع الأحماض عدا حامض الهيدروفلوريك (HF). وهو يتآكل كذلك بالمحاليل القلوية الساخنة. الزجاج مناسب بالتحديد كمواسير عندما تكون الشفافية مطلوبة.

والسلبيات الرئيسية للزجاج هى بالطبع القصافة، كما أنه معرض للتلف بفعل الصدمة الحرارية. ولكن الزجاج المسلح بالبولى أيستر أو الصوف الزجاجى يمكن حمايته ضد التلف. على الجانب الآخر فإن الصلب المبطن بالزجاج يجمع ما بين قوة الصلب ومقاومة الزجاج للتآكل. لذلك فإن البطانة من الزجاج تقاوم كل التركيزات لحامض الهيدروكلوريك حتى 150° م. وتقاوم التركيزات المخففة لحامض الكبريتيك حتى درجة الغليان وحامض الكبريتيك المركز حتى 225° م. وكل التركيزات لحامض النيتريك حتى درجة حرارة الغليان. كما أنه متاح الزجاج المقاوم للأحماض مع مقاومة جيدة للقلويات (حتى رقم هيدروجينى 12) وكذلك الصلب المبطن بالزجاج المقاوم للصدمات والتى يمكنه أن يقاوم عند درجة حرارة القدر 125° م.

الاستخدام الرئيسى للآنية من الصلب المبطنة بالزجاج (Glass Lined) هو فى صناعات استخدام الكلور وحيث يوجد حامض الهيدروكلوريك فى خليط التفاعل.

13- الكربون والجرافيت: (Carbon and Grphite)

المقاومة الكيماوية للكربون والجرافيت الغير مسامى تتوقف إلى حد ما على نوع مادة الربط من الراتنج المستخدم لتكون المادة غير مسامية. عموما الجرافيت الغير مسامى هو خامل كلية عدا الحالات المؤكسدة. هذه الخاصية مع القدرة الممتازة على الانتقال الحرارى، جعلت من الكربون الغير مسامى والجرافيت من المواد المحببة فى المبادلات الحرارية، وذلك فى عمل التبطين بالطوب والمواسير والطلمبات. ولكن

محددات الاستخدام هى انخفاض إجهاد الشد، وبدء درجة حرارة الأكسدة للكربون حتى 350° م وللجرافيت 400° م.

الجرافيت الغير مسامى لا يوصى به للاستخدام مع حامض الهيدروفلوريك بتركيز أعلا من 20% ، حامض الكبريتيك أعلا من 96% ، بتركيز 100% للبروم، الفلور، اليود. عادة فإنه يستخدم كمادة لصنع لأبراج امتصاص حامض الهيدروكلوريك.

14- الخشب (Wood):

يعتبر الخشب مادة خاملة كيميائيا، وهو يفقد الماء بسرعة بالمحاليل المركزة ولذلك ينكمش عند التعرض لفعل هذه المحاليل. وهو كذلك يتحلل ببطء بالأحماض والقلويات وخاصة الساخنة. فى تصنيع السيراميك الخشبية فإن الانكماش الذى يحدث حيث تتكون البللورات بين أضلاع البراميل، حيث يكون من الصعب عودة البرميل ليكون محكما. مرشحات الضغط الخشبية تستخدم فى مختلف الصناعات.

15- القرميد، الطوب، الأسمنت:

مميزات القدرة على استخدام القرميد والطوب فى إنشاءات المبانى، الخزانات الكبيرة، القنوات .. الخ، المعرضة للحالات العدوانية العديدة ! وحب الحاجة إلى مادة مقاومة للأحماض حيث لا يصلح استخدام البدائل المعدنية حتى السبائك العالية (High Alloys).

للاستفادة من القرميد أو البلاطات الخاصة فإنه يلزم توفير مادة اللحام من أن تكون مقاومة للأحماض حيث .أن عمر المنشأ سيتوقف على عمر القرميد أو البلاط أو الطوب. يوجد كثير من أنواع الأسمنت المقاوم للأحماض حيث تتوفر تعليمات الاستخدام لهذا الأسمنت. الأسمنت المؤسس على سيليكات الصوديوم يعتبر مقاوم للأحماض حتى 400° م.

16- الخزفيات الكيماوية (Chemical Stoneware):

توجد أنواع مختلفة من مواد السيراميك المستخدمة فى بناء الخزانات، المواسير، الطلمبات وباقى مكونات عناصر الإنتاج وذلك لتداول المواد العدوانية مثل حامض الهيدروكلوريك، وحامض النيتريك وحامض الخليك (Acetic) .. الخ. نظرا لمحدودية خواصه الطبيعية فإن مواد السيراميك تستخدم فقط فى الحالات حيث يفشل المعدن فى توفير المقاومة الكيماوية اللازمة أى أنها تستخدم دائما فى الحالات الحادة وحيث المنتجات تكون شديدة العدوانية.

17- السيليكا:

تستخدم السيليكا كمادة إنشاء للمواسير، الكيعان، محتويات التقطير، البوتقات، القدور، أطباق الحرق (Dishes). درجة حرارة انصهارها العالية (1750° م) ومعدل التمدد الحرارى الصغير مع خواصها الكيماوية أصبحت لا غنى عنها لعدة أسباب. فهى تقاوم كل التركيزات للأحماض الغير عضوية (عدا حامض الهيدروفلوريك)، المحاليل القلوية الباردة، الأمونيا فى جميع الحالات ومعظم الأحماض والمركبات العضوية. يجب تجنب تسخينها مع الالتصاق المباشر بالمعادن التى تحتوى على أكاسيد قاعدية.

الفصل العاشر

مواد التبطين للحماية

1ـ الرصاص:

من بين أنواع الرصاص المستخدم فى التبطين هو الرصاص الكيماوى (Chemical lead)، الرصاص الحامضى (Acid lead)، رصاص النحاس (Copper lead) ، كميات صغيرة من الفضة والنحاس فى أنواع الرصاص هذه يضيف إلى قوتها فى مقاومة التآكل كما يحسن من مقاومة الإجهاد والزحف. معدن الأنتيمون يقوى الرصاص ويحسن من خواصه الطبيعية حتى درجة حرارة غليان الماء، ولكنه يخفض من درجة حرارة غليانه. فى الأدوات المبطنة بالرصاص فإنه يتم الجمع بين مقاومة الرصاص للتآكل مع قوة الصلب أو معدل الانتقال الحرارى العالى للنحاس. الأوانى المصممة للعمل عند درجات الحرارة المرتفعة، درجات الحرارة المتغيرة، أو تحت التفريغ (الخلخلة) تصنع عادة من الصلب المبطن بالرصاص والملتصق مباشرة بالصلب. ومواسير التسخين من النحاس ذات الغطاء الخارجى من الرصاص هى المستخدمة عادة للحماية من التآكل، وكذلك مواسير الصلب والمحابس المبطنة من الداخل بالرصاص.

والرصاص يستخدم على نطاق واسع فى الصناعات الكيماوية وذلك بسبب مقاومته للتآكل. فالرصاص يقاوم عدوانية حامض الكبريتيك البارد عند أى تركيزات وكذلك أحماض الهيدروكلوريك والنيتريك المخففة، خليط الأحماض الباردة، أحماض الترتريك والستريك، كبريتات الأمونيا ومواد أخرى كثيرة.

فى بعض الحالات يتم تبطين الهيكل الخشبى الحامل بالرصاص.

الرصاص الكيماوى حيث المحتوى من الرصاص 99% مناسب جدا لمقاومة الكيماويات. ولكن سبيكة الأنتيمون الرصاص ذات المحتوى من الأنتيمون من 6-12% أقل مقاومة للكيماويات، فهى تستخدم فى تصنيع المحابس، الباثقات (Ejectors)، الطلمبات، النافورات (Jets)، اللوالب (Screws) ، وبيضات الحامض (Acid Eggs) والمعدات الأخرى التى تقاوم عدوانية المواد وذلك لكونها ذات إجهاد شد أفضل. فهى

مناسبة لحامض الكبريتيك بكثافة حتى 1.6. يمكن سبكها، وتشغيلها ميكانيكيا وباستخدام أدوات التشغيل.

2. المطاط (Rubber):

حاليا زاد استخدام الأوانى الصلب المبطنة بالمطاط. لتلبية متطلبات الصناعات الكيماوية فإن صناع المطاط يقوموا بالتحسين المستمر لمنتجاتهم. وقد تم إنتاج عدة أنواع من المطاط الصناعى وإن كان هذا المنتج ليس له كل الخواص للمطاط الطبيعى إلا أنه يتفوق بطريقة أو بأخرى.

والمطاط الطبيعى مقاوم للأحماض المعدنية المخففة والقلويات والأملاح ولكنه يتآكل فى المجال المؤكسد (Oxidizing) ، الزيوت ، البنزين (C_6H_6)، الكيتون. ويصنع المطاط الصلب بإضافة 25% أو أكثر من الكبريت إلى المطاط الطبيعى أو المطاط الصناعى. بذا تتحقق الصلابة والقوة للمطاط. الكلوروبرين (Chloroprene) مقاوم للأوزون، الزيوت النباتية، الجازولين والمذيبات الأروماتية والمهلجنة. المطاط النيتريل (Nitrile Rubber) مقاوم للزيوت، والمذيبات. المطاط البيوتيل (Butyl Rubbers) مقاوم للأحماض المعدنية المخففة والقلويات استثناءً، ومقاوم للأحماض المركزة عدا حامض النيتريك والكبريتيك فهو جيد فقط. المطاط والمواد المطاطية تستخدم على نطاق واسع فى تبطين المواد وكذلك لأغراض ورد العزل (Gasketing). الصلب المبطن بالمطاط جيد بالنسبة لحامض الأسيتيك، الأحماض المعدنية، محاليل الشبه (كبريتات الألومنيوم)، كلوريد الأمونيوم، كلوريد الكالسيوم، كلوريد الحديديك، كبريتات الحديدوز، كلوريد الزنك.. الخ. وهو يستخدم فى تبطين الطلمبات وخزانات التخزين والمواسير وملحقاتها وقدور التفاعلات.

3. البلاستيك (Plastics):

مقارنة بالمواد المعدنية، فإن استخدام البلاستيك محدوداً لدرجات الحرارة والضغط المتوسطة نسبيا. كذلك فإن البلاستيك أقل مقاومة للاستخدامات الميكانيكية وله معدل تمدد عالى، وقوة ضعيفة ومقاوم بدرجة مناسبة فقط للمذيبات. ولكن البلاستيك له مقاومة عزل جيدة (كهربى) وخفيف الوزن وسهل التشغيل والتركيب. البلاستيك مقاومته ممتازة للأحماض المعدنية المخففة ولا يتأثر بمحاليل الأملاح الغير عضوية، المناطق حيث لا يكون من المناسب استخدام المعدن. تستخدم مواد البلاستيك من بى فى سي والبولى إيثيلين فى تبطين الصلب.

4- معدات التبطين بالطلاء بالمينا: (Enamel lines Equipment)

طلاء المينا من البورسيلين يستخدم لتغطية الصلب، ولكن مادة المينا هذه مقاومتها الكيماوية ضعيفة مقارنة بالخزفيات الحجرية (Stone ware) .

أوانى الصلب المبطنة بالمينا استخدمت بنجاح مع الأحماض المعدنية، الأملاح الحامضية، الأبخرة، والهالوجينات عدا (الفلور)، كلوريد الألومنيوم، الأحماض الدهنية، كلوريد الحديديك، كلوريدات الفوسفور، وفى الصناعات الغذائية.

المواد المستخدمة لأغراض محددة:

1- الأحماض (Acids):

<u>أ- حامض الأسيتيك المركز (Glacial Acetic Acid)</u>

التعبئة: الألومنيوم، الخشب المبطن بالرصاص، الخزفيات الحجرية، المواد ذات الطلاء بالمينا (Enamel) ، الحديد المبطن بالمطاط الصلب، الحديد أو الخشب المبطن بالبولى إيثيلين، الصلب 14/12% كروم، الصلب المقاوم 8-18.

المواسير: الألومنيوم، معدن المونيل، المطاط الطرى والصلب، النحاس، سبيكة السيليكون الحديدية.

الطلمبات: ألومنيوم برونز، التبطين بالمطاط الصلب، سبيكة السيليكون الحديدية، الخزفيات، الومنيوم، نحاس، رصاص، نيكل.

المكثفات: ألومنيوم، نحاس، فضة.

<u>ب- حامض الأسيتيك بتركيز أقل من 56%.</u>

كما فى حالة حامض الأسيتيك المركز حيث يمكن استخدام الخشب فى المرشحات والبراميل كما أن البرونز والصلب المقاوم 18-8 يمكن استخدامه للطلمبات.

<u>جـ- البنزويك (Benzoic):</u>

الألومنيوم والنيكل للبخار حتى 250° م.

الطلمبات والمواسير: المطاط الصلب، الصلب المقاوم 18-8، الصلب المقاوم 12-14% كروم.

<u>د- الأحماض الدهنية: (البروبيونيك، البيوتيريك .. الخ)</u>

الطلمبات والمواسير: النحاس المونيل، الرصاص الأصفر (Birass) (للأحماض المجففة) ، الألومنيوم ، الصلب المقاوم 18-8 ، الخزف.

المقطرات: الحديد المبطن بالإناميل (المينا)، الصلب (للأحماض المخففة)، الحديد الزهر، النحاس، الألومنيوم.

المكثفات: الألومنيوم، النحاس، الألومنيوم برونز.

هـ- الفورميك: (Formic):

الطلمبات والمواسير: سبائك الفيروسيليكون، المطاط الصلب.

قدور التفاعل: التبطين بالزجاج، المطاط الصلب، الخزف، الصلب المقاوم 18-8.

و- حامض الهيدروكلوريك:

أوعية التخزين والتداول: الصلب المبطن بالمطاط الطرى أو الصلب، الخزف. الخشب للتركيزات أقل من 20%.

المواسير: المطاط الصلب، المطاط الطرى للخرطوم، السيليكا للغاز.

الطلمبات: الصلب المبطن بالمطاط، الخزف.

المرشحات: الخزف، الصلب المبطن بالمطاط.

أبراج الامتصاص: الكربون الغير مسامى.

ز- حامض اللاكتيك (Lact Acid).

أوعية التداول والتخزين والخزف، النحاس، الصلب المبطن بالمينا.

المواسير: النحاس، المطاط، الصلب المقاوم 18-8

المبخرت والمقطرات: النحاس، الصلب المبطن بالمينا.

ح- الخليط (Mixed):

أوعية التداول والتخزين: الصلب، الحديد، الطوب المقاوم للأحماض

المواسير: الصلب، الحديد، الصلب المقاوم 18-8

الطلمبات: كما في حالة المواسير، البرونز للأحماض المخففة.

وحدات المعالجة بحامض النيتريك (Nitrators): سبائك الفيروسيليكون، الحديد + المينا ، الصلب ، الخزف، الرصاص للأحماض المخففة.

ط- حامض النيتريك:

أوعية التعبئة والتداول: الصلب المقاوم 18-8 ، الخزف.

المواسير والطلمبات: الخزف ، الصلب المقاوم 18-8.

الأبراج: الصلب المقاوم 18-8، الخزف ، الطوب المقاوم للأحماض.

المقطرات: الحديد الزهر.

ي- حامض الأكزاليك: (Oxalic Acid)

أوعية التداول والتخزين : الخشب

الطلمبات: الصلب 18-8

المبخرات: النحاس

ك- حامض الفوسفوريك:

أوعية التخزين والتداول والمواسير: الرصاص، المطاط للحامض بتركيز أقل من 70% .

الطلمبات: التبطين بالرصاص، الصلب المقاوم 18-8، المطاط.

ل- حامض الكبريتيك:

أوعية ةالتداول والتخزين: الرصاص للتركيز أقل من 75% ، الحديد والصلب للتركيز أعلا من 90%، المطاط الصلب والطرى للتركيز أقل من 75%.

المواسير: الرصاص للتركيز أقل من 75% ، الحديد والصلب للتركيز أكبر من 90%، سبائك الفيروسيليكون لكل التركيزات، المطاط الصلب والطرى للتركيز أقل من 75%.

أحواض معالجة الأسطح بحامض الكبريتيك (Pickling Tanks): الطوب المقاوم للأحماض، الخشب، التبطين بالرصاص، الألومنيوم، البرونز.

الطلمبات: إلتبطين بالرصاص للتركيزات أقل من 75% ، الخزف، الحديد للتركيز أعلا من 90% ، المطاط الصلب للتركيز أقل من 75%.

آنية التركيز (Concentrators) : السيليكا الزجاجية.

المرشحات: التبطين بالرصاص للتركيز أقل من 75%.

الأبراج ذات الحشو: مادة الحشو تكون من الكوك، الكوارتز، الخزف.

2- الكحولات:

أ- الكحول: الصلب والنحاس للتداول والتخزين، والمواسير والطلمبات وأجهزة التقطير، للمرشحات الصلب معدن المونيل.

5- الألدهايدز (Aldhydes): الصلب للواسير والتداول والتخزين و قدور التفاعل. الألومنيوم والنحاس للفورمالدهيد.

3- الأملاح:

أ- الشبه: كبريتات الألومنيوم.

- التداول والتخزين: الخشب: التبطين بالرصاص، الصلب المقاوم 18-8، الخزف.

- الطلمبات والمواسير: التبطين بالرصاص، التبطين بالمطاط.

المفاعلات: الصلب المبطن بالرصاص أو المطاط.

ب- كبريتات الأمونيوم:

الصلب المبطن بالرصاص، الطوب المقاوم للأحماض، الخشب، الصلب 18-8.

جـ- كلوريد الكالسيوم:

التداول والتخزين: براميل من الصلب مانعة لوصول الهواء فى الحالة الطبيعية، وفى حالة المحلول تكون مبطنة بالمطاط.

الطلمبات والمواسير: التبطين بالمطاط، الصلب 18-8.

د- كبريتات النحاس:

الصلب المبطن بالرصاص أو المبطن بالمطاط.

هـ- كلوريد الحديديك:

الصلب المبطن بالمطاط.

و- كبريتات الحديدوز:

التداول والتخزين والمواسير والطلمبات: الصلب المبطن بالمطاط.

المرشحات: حديد، برونز.

المبخرات: حديد زهر.

ز- كلوريد الصوديوم.

للتزين: الأسمنت ، الخشب.

للطلمبات والمواسير: الحديد الزهر، النحاس.

ح- نترات الصوديوم:

التخزين، الطلمبات، المواسير: الصلب.

ط- سيليكات الصوديوم:

التخزين ، الطلمبات، المواسير: الحديد والصلب.

ى- كبريتات الزنك:

الصلب المبطن بالمطاط والمبطن بالرصاص.

4- القلويات:

أ- أيدروكسيد الأمونيا:

التخزين: الصلب، الحديد الزهر، الرصاص.

المواسير والطلمبات: الصلب، النيكل، معدن المونيل.

ب- أيدروكسيد الكالسيوم:

التخزين والمواسير: الصلب والحديد الزهر.

الطلمبات: الحديد الزهر.

جـ- أيدروكسيد الصوديوم:

الحديد الزهر، الصلب، المطاط.

الغازات:

أ- الكلور:

تخزين الغاز الجاف: اسطوانات من الحديد أو الصلب.

المواسير: الحديد، الصلب.

المراوح: الحديد الزهر، الصلب.

الضواغط: الحديد الزهر، الصلب.

المحابس (سائل): الصلب، معدن المونيل.

المواسير ومشتملاتها للغاز: زجاج السيليكا (Vitreosil)، الرصاص.

أجهزة الكلورة (Chlorinators): الخزف، الحديد بالمينا، التبطين بالرصاص، التبطين بالزجاج.

5- كبريتيد الهيدروجين:

الغاز البارد: الألومنيوم، الصلب 18-8

الغاز الساخن: الصلب 18-8.

جـ- ثاني أكسيد الكبريت:

مواسير الغاز الجاف: الحديد الزهر.

المراوح: البرونز، الألومنيوم.

الضواغط: الصلب، الحديد الزهر.

الغاز الرطب: الخزف، الصلب 18-8.

6- مواد أخرى:

أ- عصائر الفاكهة:

التخزين: الحديد المبطن بالمينا، الخشب، الصلب 18-8.

المواسير: الحديد المبطن بالمينا، الزجاج، معدن المونيل.

المبخرات: النحاس المبطن بالقصدير، الألومنيوم، الحديد المبطن بالمينا،

ب- الفينول:

التخزين: الحديد الزهر، الصلب المبطن بالمينا، الخزف.

المواسير: الصلب، الحديد الزهر، القصدير، الفضة.

الطلمبات: الحديد، الصلب، الصلب 18-8.

المكثفات: الفضة.

جـ- أسيتيك أنهيدريد (Acetic Anhydride):

النحاس، الحديد المبطن بالمينا، السيليكا الزجاجية، الصلب المبطن بالرصاص.

د- الإيثيلين:

الحديد الزهر، الصلب، الصلب 18-8

هـ- البنزين والتولوين:

الحديد الزهر، الصلب.

و- الكلوروفورم:

الحديد للتخزين، والرصاص أو المواسيرْ المبطنة بالرصاص، أجهزة التقطير من النحاس أو المبطنة بالرصاص.

ز- نيتروبنزين وداي سلفيد الكربون: (Carbon Disulphide)

الحديد ، الصلب.

TABLE 2.4 – Media Causing Stress Corrosion Cracking

FERROUS ALLOYS – CAST IRON: Gray	Nickel	Silicon	Mild Steel	AUSTENITIC STAINLESS STEELS: 302, 304, 321, 347	316, 317	ACI CN-7M 20Cr-30Ni	Martensitic Stainless 403-410	COPPER BASE ALLOYS: Copper 85-99.9	Brass 70-80Cu + Sn or Pb	Brass 59-93Cu + Al Zn or As	Cupro-Nickel 66-91 : 10-31
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

NICKEL BASE ALLOYS: Nickel 99	Ni-Cu 66-32	Ni-Cr-Fe 76-16-7	Ni-Fe-Cr 32-47-20	Ni-Mo 62-28 + Fe, V	Ni-Cr-Mo 54-15-16 + Fe, W	MISCELLANEOUS METALS AND ALLOYS: Aluminum	Gold	Lead	Magnesium	Silver	Tantalum	Titanium	Zirconium
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26

Use the above schedule to identify materials by numbers.

Corrodent	1 2 3 4 5 6	7 8 9 10 11	12 13 14 15 16	17 18 19 20 21	22 23 24 25 26
Acetic acid + mercury salts	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Alkyl aryl sulfonates	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Aluminum chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Aluminum sulfate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonia	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonium biphosphate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonium fluosilicate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonium hydroxide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ammonium nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Aniline	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Barium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Barium nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Bismuth	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Calcium bromide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Calcium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Calcium nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Carbon tetrachloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Chlorine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Chlorobenzene	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Chloroform	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Chloronitrobenzene	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Chromic acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Copper tetrammine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Cresol	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Cresylic acid vapors	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Cyanogen	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Dichlorophenol	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Epichlorohydrin	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ethanol	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ethylamine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ethyl chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ferric chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ferrous chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Fluosilicic acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Gasoline vapor	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Glutamic acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Glycerol	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hexachloroethane	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrochloric acid (aerated)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrocyanic acid + hydrogen cyanide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrofluoric acid vapors	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrofluoric acid (aerated)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrofluoric acid (no air)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrogen	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrogen chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Hydrogen sulfide (wet)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Lead acetate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Lead bromide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Levulinic acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Lithium	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Lithium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Magnesium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Magnesium chloride + calcium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Magnesium fluosilicate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Magnesium sulfate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Manganese chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mercuric chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mercuric cyanide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mercuric nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mercurous nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Mercury	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Methallyl chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Methanol	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Monoethanolamine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Naphtha feedstock	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Naphthenic acids	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Nickel chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Nickel nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Nitric acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Pentachloroethane	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Perchloroethylene	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Phosphoric acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Phosphoric acid (aerated)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Polythionic acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Potassium carbonate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Potassium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Potassium chromate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Potassium hydroxide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Potassium permanganate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Silver nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium aluminate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium bisulfate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium bisulfite	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium carbonate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium fluoride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium hydroxide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium phosphate (tribasic)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium sulfate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sodium sulfide	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Steam	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Steam, geothermal (aerated)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Strontium nitrate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfite liquor	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfonated oil	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfur	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfuric acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfuric acid + [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sulfurous acid	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Toluene	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Triethanolamine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Trimethylamine	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Uranyl sulfate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Water + hydrogen sulfide + light hydrocarbons	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Zinc chloride	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Zinc fluosilicate	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

المراجع

المراجـــــــــع

1. Geil P.J.: Introduction To Corrosion Prevention And Control For Engineers. Delf. University Prea 1995.
2. NACE Books:
   - Item No. 25088 Catholic Protection.
   - Item No. 52004 Corrosion Control By Coating And Lining.
   - Item No. 51097 Corrosion Data Survey.
   - Item No. 51073 Corrosion Inhibitors.
   - Item No. 50185 Testing Of Corrosion

الباب الثالث 3

الفصل التاسع:

مواد الإنشاء في الصناعات الكيماوية

الفصل العاشر:

مواد التبطين للحماية

الفهـــــــــرس

الباب الأول

أسباب التآكل وعوامل تنشيطه واختباراته

الفصل الأول:

تعريف التآكل وأسباب حدوثه 9

الفصل الثانى

نظريات التآكل 27

الفصل الثالث

العوامل ذات التأثير على التآكل 39

الفصل الرابع

أنواع التآكل 51

الفصل الخامس

اختبارات وطرق قياس التآكل 61

الباب الثانى

طرق الحماية من التآكل

الفصل السادس

الحماية من التآكل – التصميم واختيار المواد 67

الفصل السابع

الحماية الكاثودية والآنودية 73

الفصل الثامن

الحماية بالتغطية والتبطين 81

الباب الثالث

مواد الصنع للمعدات والمهمات المستخدمة فى تداول الكيماويات

الفصل التاسع

مو اد الإنشاء فى الصناعات الكيماوية 101

الفصل العاشر

مو اد التبطين للحماية 111

المراجع 123



موضوع التآكل للمواد المعدنية لاقى اهتمام كبيرا فى الخمسين عاما الماضية ذلك لما يسببه من خسائر فى المعدات والمهمات المعدنية هذا بالإضافة إلى الخسائر الناتجة عن توقف وسائل الإنتاج ..

وعملية الحماية من التأكل تبدأ مبكرا فى مرحلة التصنيع للمعدات وكذلك أثناء مراحل التنفيذ والتشغيل لهذا فقد أصبحت هندسة التآكل من التخصصات الهندسية المصاحبة لمهندسى التصميم للمشروعات الصناعية والهندسية.

وجاء هذا الكتاب ليشمل:

- أسباب التآكل وعوامل تنشيطه.
- طرق الحماية من التآكل .
- مواد الصنع للمعدات والمهمات المستخدمة فى تناول الكيمياويات.

جمال خليفة

ISBN 977-287-875-5
9789772878758

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين- القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbhegypt.org
e-mail:sbh@link.net